Untersuchung über die Ermüdung von Platin als Katalysator in pyrogenen Wasserstoffelektroden

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

eingereicht bei der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

ERNST WALDBURGER
aus Teufen (Kt. Appenzell A.-Rh.)

Typarysatz und Offsetdruck der Polygraphischen Gesellschaft Laupen bei Bern
1930

Untersuchung über die Ermüdung von Platin als Katalysator in pyrogenen Wasserstoffelektroden

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

eingereicht bei der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

ERNST WALDBURGER
aus Teufen (Kt. Appenzell A.-Rh.)

Typarysatz und Offsetdruck der Polygraphischen Gesellschaft Laupen bei Bern
1930

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel auf Antrag der Herren Professoren Dr. *A. Bernoulli* und Dr. *A. Schmid*.

Basel, den 17. Juni 1930.

Prof. Dr. *H. Zörnig*, Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544313_0049

A. EINLEITUNG.

Durch die Arbeit von A. Schmid über die Diffusionsgaselektrode (vgl. Enke 1923, Diffusionsgaselektrode) war ein prinzipiell neuer Weg zum Bau von Gaselektroden gewiesen, welcher im Gegensatz zu allen bisherigen Versuchen praktisch eine quantitative Ausbeute der elektrochemisch-reagierenden Gase ermöglichte, sodass sogar in der von Schmid angegebenen Wasserstoff-Chlor-Gas-Kette die Aussicht auf technische Verwertung bestand. Die Schmid'sche Diffusionsgaselektrode baute sich ursprünglich auf folgendem Prinzip auf: bei einem Hohlkörper aus Kohle oder Graphit gelingt es durch das Mittel der elektrolytischen Metallabscheidung Platinschichten zu erzeugen, welche durch eine ungeheuer feine Porosität charakterisiert sind. Kraft dieser Porosität nimmt eine solche Platinhaut den von innen durch das Trägermaterial diffundierten Wasserstoff in grossen Mengen auf, sodass es sich bei der elektromotorischen Aktivierung in Platin lösen kann, ohne dass die Flüssigkeit des Elektrolyten bei geeigneter Feinheit der Porosität in dieselbe einzudringen vermag. Der bei diesen so konstruierten Gaselektroden bestehende Zustand des Platins wurde dann von C. Bührer (Diss. Ueber die Sinterung von Platin im Zusammenhang mit der Aenderung seiner katalytischen Aktivität, Basel 1929) weiter untersucht, welcher durch seine Experimente Aufklärung in die wirklichen Verhältnisse der Porosität brachte und vor allem die Veränderung an so abgeschiedenem Platin bei verschiedenen Temperaturen, die alle unter dem Schmelzpunkt des Platins liegen, beobachtete und zeigen konnte, dass abgesehen von der Sinterung des Platinmetalls, welches mit Wasserstoff legiert ist und welches unter dem Schmelzpunkt des Platins, aber über 1000° C. stattfindet, auch noch unter 1000° C., d. h. eigentlich bei allen Temperaturen von Zimmertemperatur bis 1000° C. als Funktion der Zeit feine Veränderungen in den höheren Ordnungen der Porosität stattfinden, die er durch seine Versuche identifiziert hat. Diese Veränderungen beeinflussen auch die Wirksamkeit der Schmid'schen Diffusions-Wasserstoffelektrode.

Die Erkenntnis der Veränderung dieser allerfeinsten Porositäten hatte in der Entwicklung der Arbeit Bührer den Schritt zur Folge, dass Platin in allerfeinst verteiltem Zustand auf ein ebenfalls hochporöses Trägermaterial aufgebracht wurde, bei welchem die Porositätsänderung bei niederen Temperaturen nicht schon wie beim Platin eintritt. Das Resultat war eine Elektrode, bei welcher auf dem Wege der pyrogenen Platinabscheidung in dem ganz feinen Porensystem Platin abgeschieden wurde, wobei nunmehr das an diese Stelle gebrachte Platin nur noch der elektromotorischen Aktivierung zu dienen hatte und zudem die Platinmenge in erstaunlicher Weise reduziert werden konnte. Die von Bührer aufgestellte Zahl von 100 Platinatomen, welche pro Sekunde 1,4 Wasserstoffmoleküle aktivieren, stellt nicht nur ein wissenschaftlich neues und wertvolles Ergebnis dar, sondern war auch für eine technische Brauchbarkeit der Elektroden von grösster Bedeutung, da bei dem zuerst von Schmid vorgeschlagenen Weg zur Konstruktion von Elektroden trotz der dort ausgewählten dünnen Häute die Menge Platin Schwierigkeiten bereitet hätte. Aber abgesehen von dieser Anwendungsmöglichkeit, die im Rahmen seiner Arbeit liegt und aus unserem Interesse ausscheidet, stellt die von Schmid und Bührer hergestellte Elektrode insofern einen neuen Schritt dar, als bei den ursprünglichen Elektroden die Absorption und Occlusion von ein und demselben Material, nämlich Platin, übernommen wurde, während bei der neuen Elektrode diese beiden Rollen nun an zwei verschiedene Materialien verteilt werden, deren Zusammenwirken unerwartet gute Effekte ergab.

Dauerndes Experimentieren mit diesen Elektroden, die mir von Herrn Prof. Dr. A. Schmid, dem ich auch an dieser Stelle für seine freundliche Anregung bestens danke, übergeben wurden, zeigte nun, dass auch diese Elektroden sowohl im Ruhezustand, d. h. in atmosphärischer Luft, als auch während ihres elektrischen Arbeitens Einbusse in der Wirksamkeit erlitten, deren Wesen nicht aufgeklärt war, war doch gerade die Anwendung von Kohle als kapillarporöses Trägermaterial eine Garantie dafür, dass hier keine Strukturänderungen bei niedrigen Temperaturen entstehen konnten.

Vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun damit, durch methodische Versuche klarzustellen, wodurch auch diese Elektroden in atmosphärischer Luft Einbusse in ihrer Aktivität erfahren, und ob auch während der Arbeit, ja vielleicht gerade durch dieselbe die Wirkung des Katalysators abnimmt, vielleicht im Sinne

einer Ermüdung desselben, wie diese schon von K. A. Hofmann (Katalyse von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen bei gewöhnlicher Temperatur an wasserbenetzten Kontakten, Ber. d. dtsch. chem. Ges. 53, 298—313) festgestellt worden ist.

Die beiden Fragen der Aenderung der Wirksamkeit des Platins in nichtarbeitendem Zustand und der Aenderung der Wirksamkeit des Platins im arbeitenden Zustande werden im folgenden untersucht, wozu besondere Methoden eingeschlagen werden mussten und wobei besonders die wichtige Frage im Vordergrunde des Interesses war: Gibt es, wenn Vergiftungserscheinungen ausgeschlossen sind, Ermüdungserscheinungen bei kinetischen Katalysatoren?

B. AUSFÜHRUNG.

I. Kapitel.

Die Herstellung reproduzierbarer Elektroden.

Die Arbeiten von Schmid und Bührer zeigten, dass die pyrogen-platinierte Elektrode vor der galvanisch-platinierten den Vorzug hat, dass das Platin in feinster Verteilung in den Poren des Trägermaterials abgeschieden wird. Die zur Aktivierung des Wasserstoffs notwendige Platinmenge kann auf diese Weise stark verringert werden. Der Hauptvorteil der pyrogenen Platinierung liegt jedoch in der unveränderlichen Struktur des abgeschiedenen Platins. Die Dimensionen der Ueberzüge sind so klein, dass sich deren Struktur durch Wärme nicht mehr ändert, wodurch sie für Wasserstoff immer gleich durchlässig bleiben.

Schon die ersten Versuche deuteten darauf hin, dass das Trägermaterial für diese feine Platinabscheidung, die Kohle, in bezug auf den Nutzeffekt einer Elektrode eine grosse Rolle spielt. Es wurden deshalb sämtliche im Handel auffindbaren Kohlen- und Graphitsorten zum Bau von Wasserstoffelektroden nach der pyrogenen Platinierungsmethode untersucht und prinzipiell festgestellt, dass zunächst eine Abhängigkeit zwischen der Porosität und der Leitungsfähigkeit besteht. Die Anwendung von Kohle und Graphit unterscheidet sich nicht wesentlich voneinander, und wenn sich in der Folge die Untersuchungen auf Graphit als Trägermaterial beschränken, so liegt der Grund dazu in der Tatsache, dass Graphit gegen Oxydation bedeutend widerstandsfähiger ist wie Kohle. Die Graphitsorten, welche aus allen zur Verfügung stehenden Handelsprodukten einer engeren Unter-

suchung unterzogen worden sind, waren die der Firmen E. G. Acheson Ltd., London, Ce-Ce Graphitwerke Affoltern, Dr. Albert Lessing, Nürnberg, und C. Conradty, Nürnberg.

Die direkte Abhängigkeit der Stromausbeute von der Porosität zeigt die Tabelle Nr. 1, der vorweggenommen werden muss, dass es sich hierbei immer um die Anfangsstromstärke handelt. Auf das spätere Abklingen der Leistung ist dabei keine Rücksicht genommen worden, denn darauf soll erst in einem späteren Kapitel eingegangen werden. Die Porosität der verschiedenen Graphitsorten wurde durch die Bestimmung des Wasserstoffdruckes gemessen. Zu diesem Zwecke wurden die Elektroden an eine Wasserstoffleitung angeschlossen, deren Wasserstoffdruck innerhalb kleiner Grenzen durch ein empfindliches Reduzierventil variiert werden konnte. Dabei wurde der Druck festgestellt, bei dem ein Austreten des Gases unter einer immer gleich hohen Wassersäule beobachtet werden konnte. Alle in der folgenden Arbeit gemessenen Gasdrucke sind an einem Quecksilbermanometer abgelesen worden, welches mit der Wasserstoffspeiseleitung der Elektrode in direkter Verbindung stand, wobei das Verbindungsstück mit auf Wolle aufgetragenem Silberstaub beschickt war, um das Uebertreten von Quecksilberdämpfen zu vermeiden.

Tabelle Nr. 1.

Graphitsorten	Porosität	Volt	M-Amp.	Watt
Acheson	6 mm Hg	1,00	165	0,165
„	6 „ „	1,00	157	0,157
Ce-Ce	9 „ „	1,00	98	0,098
„	10 „ „	1,00	55	0,055
Lessing	8 „ „	1,00	113	0,113
„	8 „ „	1,00	125	0,125
Conradty	9 „ „	1,00	87	0,087
„	8 „ „	1,00	105	0,105

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass der Acheson-Graphit den anderen Graphitsorten vorzuziehen ist. Diese Ueberlegenheit des Graphits scheint darauf zurückzuführen zu sein, dass die Homogenität des Materials von hervorragender Konstanz ist, welche Eigenschaft durch die hochwertigen Rohprodukte, die der Acheson-Company zur Verfügung stehen, bedingt ist.

Nach vorstehenden Erörterungen verspricht also eine pyrogen platinierte Elektrode mit Acheson-Graphit als Trägermaterial die grösste Leistungsfähigkeit. Der beste Weg, eine solche Elektrode herzustellen, möge im folgenden skizziert sein:

Der Graphit wurde zu einer becherförmigen Elektrode von 5 cm Länge, 1,50 cm Durchmesser und 0,70 cm lichter Weite verarbeitet. Zur Entfernung der etwa vorhandenen flüchtigen Bestandteile wurde die Elektrode vor dem Platinieren auf schwache Rotglut erhitzt und nach dem Erkalten mit Schmirgel Nr. 0 abgerieben, um eine gleichmässige Oberfläche zu erhalten. Die pyrogene Platinierung kann folgendermassen ausgeführt werden: Man tränkt die Elektrode mit einer Lösung von Platin-Chlorwasserstoffsäure und reduziert hierauf dieselbe zu Platin, indem man die Elektrode im Wasserstoffstrom auf zirka 500° C. erhitzt. Man erhält auf diese Weise eine Abscheidung des Platins sowohl auf der Graphitoberfläche als auch im Inneren des Trägermaterials.

Da es sich gezeigt hat, dass nur die platinierten Teile eine stromerzeugende Wirkung haben, die mit dem Elektrolyt unmittelbar in Berührung kommen, ist das im Inneren des Graphits abgeschiedene Platin als Katalysator wertlos. Es besteht deshalb eine zweite Möglichkeit, die Hauptmenge des Platins statt auf das Gesamtvolumen des Graphites zu verteilen, mehr in einer Oberflächenzone des Trägermaterials abzuscheiden, was durch folgende Methode erzielt werden kann: Die Elektrode wird auf 100° bis 200° C. vorgewärmt und auf das heisse Trägermaterial mit einem kleinen Pinsel die Platinierungslösung aufgetragen, und zwar 0,000424 g Platin pro cm^2 aktiver Oberfläche. Die Platin-Chlorwasserstoff-Säure verdampft dabei augenblicklich und findet keine Zeit, in das Innere des Trägermaterials einzudringen. Die so platinierte Elektrode wird im Wasserstoffstrom langsam auf 500° C. erhitzt, wobei das Platinchlorid zu Platin reduziert wird. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom werden dieselben auf ihre Wirksamkeit geprüft durch Beschicken mit Wasserstoff. Erwärmen sich die Elektroden bei der Beschickung mit Wasserstoff, indem der entstehende atomare Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Luft reagiert, so ist das ein Zeichen dafür, dass sich das Platin in der für die katalytische Wirksamkeit erforderlichen Form auf der Elektrode befindet. Für die Zuführung des Wasserstoffes in die Elektrode diente ein passend verjüngtes Glasrohr mit Gummimanschette; für den angewandten Ueberdruck von 3 bis 10 mm Quecksilber erwies sich diese Art der Gaszuleitung als vollständig dicht.

Da die Wirksamkeit der Elektroden an ihrer elektrochemischen Leistung gemessen wird, besteht die Notwendigkeit, dieselben gegen eine Anode arbeiten zu lassen, welche nicht nur wie

die üblichen Bezugselektroden eine konstante Spannung zeigen, wenn wenig oder kein Strom entnommen wird, sondern die auch bei Stromlieferung in jeder Beziehung konstante Werte ergeben. Hierzu eignet sich nun am besten die von Schmid schon an anderer Stelle angegebene Brom-Anode, welche ich für den vorliegenden Zweck wie folgt modifizieren musste: Die einfachste Lösung einer Brom-Anode, nämlich die eines mit Brom beschickten Hohlkörpers, welcher direkt in den Elektrolyten taucht, erwies sich für die hier in Betracht kommenden Dauerversuche als wenig geeignet, da entweder die Nachlieferung des Broms ungenügend war oder bei Vergrösserung der Brommenge leicht ein Herausdiffundieren derselben in den Elektrolyten erfolgte, was absolut zu vermeiden ist, da dasselbe Polarisation verursacht. Ziel war, eine Brom-Anode zu konstruieren, deren Lieferung an aktivem Brom reguliert und variiert werden konnte. Zu diesem Zwecke wurde eine Kohle-Elektrode in Form eines Kohle-Rohres verwendet, welches uns die Firma Siemens besonders zu diesen elektrochemischen Verwendungen herstellte. Es handelt sich um sorgfältig reproduzierte Kohle-Rohre mit möglichst geringen Oberflächen-Brandglasuren, welche oft bei dem Brennprozess von Kunstkohle entstehen und welche zunächst einerseits die Porosität der Kohle stark herabsetzen, andererseits zu Rissbildung neigen, durch welche die Depolarisationsflüssigkeit unverbraucht austreten kann. Diese homogenen rissfreien Kohlen hatten eine Länge von 15 cm, einen Durchmesser von 1,20 cm und eine lichte Weite von 0,70 cm. Zeigten diese Kohlen ursprünglich nicht die gewünschte Porosität, so kann diese durch Glühen im Wasserstoffstrom erhöht werden. Einer solchen unten geschlossenen und mit Kontakt versehenen Kohle-Anode wurde bei der elektrochemischen Betätigung die Bromlösung durch ein 10 cm langes Glasrohr, das mit Teer in die Elektrode eingekittet war, zugeführt. Das Glasrohr endigte oben in einem Normalschliff, sodass verschiedene Elektroden mit verschiedener Porosität, also verschiedener Belastungsmöglichkeit angeschlossen werden konnten. Das andere Ende des Normalschliffes war mittels eines Glashahns und einer Glaskugel mit einem Hebersystem so verbunden, dass in der Glaskugel das Niveau des Bromwassers immer die gleiche Höhe hatte und somit das Bromwasser unter konstantem Druck in die Elektrode gepresst werden konnte. Die der Anode zuzuführende Bromlösung bestand in einer gesättigten Lösung von Brom, die jeweilen dem betreffenden Elektrolyten entsprach. Dadurch konnte erreicht werden, dass sich durch den Zufluss

von Bromwasser die Konzentration des Elektrolyten während der Versuchsdauer nicht änderte. Der Strom wurde der Anode durch eine dem Kohle-Rohr angeschliffene Graphitschiene abgenommen, die in ihrem obersten Teil imprägniert und galvanisch verkupfert war, sodass der Strom durch einen angelöteten Kupferdraht ohne Uebergangswiderstand abgeleitet werden konnte.

Nach diesem oben angegebenen Verfahren gelang es nun unter Anwendung von Acheson-Graphit, der immer gleiche Eigenschaften zeigte, Wasserstoffelektroden herzustellen, welche unter Einhaltung aller Versuchsbedingungen genau reproduzierbare Werte ergaben. Es wurden mit ausgesuchtem Material 50 Elektroden hergestellt und aus denselben durch sorgfältige Nachprüfung der spezifischen Leistung dreissig Stück ausgewählt, welche in ihrer Leistung einander am nächsten kamen, deren Variationstoleranz innerhalb $\pm$ 5 % lag. Diese Elektroden wurden nun noch einmal nach dieser Gebrauchsprüfung in destilliertes Wasser gebracht, im Dampfschrank getrocknet und im Wasserstoffstrom ausgeglüht. Nach dieser Vorbehandlung wurden sie in einem Chlorcalcium-Exiccator aufbewahrt, um zu den weiteren Untersuchungen zur Verfügung zu sein.

II. Kapitel.

Einfluss der Atmosphäre.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, hat es sich gezeigt, dass die nach den im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Verfahren hergestellten Elektroden beim Aufbewahren im Laboratorium Veränderungen und Einbusse ihrer Wirksamkeit erfuhren, die nicht ohne weiteres erklärlich waren, besonders da ein Vergleichsversuch mit alten nach der Literatur hergestellten Wasserstoffelektroden, welche aus einem mit Platinschwarz überzogenen Platinblech hergestellt sind, unter den gleichen Bedingungen keine merklichen Veränderungen zeigten. Dies zu betonen ist sehr wesentlich und wird noch ergänzt durch die Beobachtung, dass auch die früher von Schmid hergestellten Wasserstoffelektroden, welche aus sehr porösem galvanisch niedergeschlagenem Platin auf Kohle bestehen, bei gewöhnlicher Temperatur Einbusse ihrer Wirksamkeit erleiden, wie es Bührer zeigt, die aber in einer ganz anderen Grössenordnung liegt, wie die hier beobachteten Erscheinungen. Zusammenfassend handelt es sich dort darum, dass

unter den Bedingungen einer Laboratoriumsatmosphäre reines Platin, sei es in einer porösen Form, oder in Form von Platinschwarz wie bei den alten Platinwasserstoffelektroden, keine merkliche Einbusse und Veränderungen erfährt, ausser der von Bührer beobachteten und durch Strukturumlagerung erklärten Erscheinung, die jedoch in einer ganz anderen Grössenordnung liegt wie die an pyrogen-platinierten Gaselektroden beobachteten und regelmässigen, oft schon innerhalb 24 Stunden erfolgenden Wirkungseinbussen. Deshalb gilt es die Frage zu untersuchen, weshalb eine pyrogen-platinierte Wasserstoffelektrode stärker von ihrer Umgebung beeinflusst wird als eine galvanisch-platinierte, bildet doch in beiden Fällen das Platin den Grund der eigentlichen elektromotorischen Wirksamkeit. Der Grund dieser unerwarteten Ueberempfindlichkeit der pyrogenen Elektroden ist darin zu suchen, dass das Trägermaterial selbst ein überaus grosses Absorptionsvermögen für diese Substanzen zeigt, welche auf das Platin vergiftend einwirken, woraus besondere Rückschlüsse gezogen werden können, dass eine besonders innige Verbindung zwischen dem Trägermaterial und dem pyrogen abgeschiedenen Platin besteht. Es hat sich deshalb auch in der folgenden Untersuchung gezeigt, dass gerade diejenigen Gase, welche von Kohle stark absorbiert werden, die hier in Frage kommenden Katalysatorgifte sind. Es wurde nun die Empfindlichkeit der Elektroden gegen die folgenden Substanzen untersucht: CO, NO, SO_2, H_2S, Cl, gereinigte, feuchte und getrocknete Luft, CO_2, H_2, O_2 und N_2. Zu diesem Zwecke wurden 22 Elektroden ausgesucht, die in 1 n Salzsäure gegen eine Brom-Anode mit 100 M-Amp. belastet werden konnten. Nach der Belastung wurden sie während einer Stunde in fliessendem Wasser gewaschen, im Dampfschrank getrocknet und darauf im Wasserstoffstrom durch Erwärmen auf 500° C. wieder gebrauchsfähig gemacht. Durch Beschicken mit Stickstoff unter einem Ueberdruck von 15 mm Hg wurde der Wasserstoff aus dem Trägermaterial ausgetrieben und darauf die Elektroden den auf ihre Wirkung zu untersuchenden Reagenzien während fünf Minuten ausgesetzt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde jede Elektrode erneut an die Wasserstoffleitung angeschlossen und Wasserstoff unter einem Ueberdruck von 15 mm Hg in die Elektrode gepresst. Schon hier zeigte sich bei einzelnen Elektroden die Vergiftung, indem sich einzelne nicht mehr erwärmten. Noch deutlicher erkennt man die vergiftende Wirkung der verschiedenen Substanzen bei der elektrochemischen Betätigung obiger Elektroden. Durch die Bestimmung der Belastung

bei derselben Spannung konnte die Vergiftung bei den einzelnen Elektroden festgestellt werden.

Tabelle Nr. 2 zeigt den Einfluss von CO, NO, SO_2, H_2S und Cl.

Tabelle Nr. 2.

	CO				NO			
	Volt		M-Amp.		Volt		M-Amp.	
Unvergiftete Elektroden	1,02	0,97	100	100	0,96	0,99	100	100
5 Min. dem Gift ausgesetzte Elektroden .	—	—	—	—	—	—	—	—

	SO_2				H_2S			
	Volt		M-Amp.		Volt		M-Amp.	
Unvergiftete Elektroden	0,98	1,00	100	100	1,025	0,995	100	100
5 Min. dem Gift ausgesetzte Elektroden .	—	—	—	—	—	—	—	—

	Cl			
	Volt		M-Amp.	
Unvergiftete Elektroden	1,013	0,984	100	100
5 Min. dem Gift ausgesetzte Elektroden . .	—	—	—	—

Um bei den Versuchen mit feuchter und trockener Luft eindeutige Versuchsergebnisse zu erhalten, d. h. um die Möglichkeit einer Vergiftung durch die in der Luft enthaltenen Bestandteile ausschliessen zu können, wurde die Luft, deren Einwirkung die Elektrode ausgesetzt war, immer aus ein- und demselben Gasometer entnommen und gereinigt, indem sie durch eine Lösung von Kaliumpermanganat, Natronlauge, Schwefelsäure und Wasser geleitet wurde. Zwischen den Versuchen mit feuchter und trockener Luft bestand lediglich der Unterschied, dass im ersteren Fall der Rezipient, in dem sich die Elektroden befanden, unmittelbar der mit destilliertem Wasser beschickte Waschflasche angeschlossen war, während im letzteren Fall die Luft zur Absorption der Feuchtigkeit zwei mit Chlorcalcium gefüllte U-Rohre zu passieren hatte.

Tabelle Nr. 3.

	Feuchte Luft			
	Volt		M-Amp.	
Unvergiftete Elektroden	1,010	0,973	100	100
5 Min. der feuchten Luft ausges. Elektroden	1,010	0,973	94	95
15 „ „ „ „ „ „	1,010	0,973	80	78
30 „ „ „ „ „ „	1,010	0,973	56	51
60 „ „ „ „ „ „	1,010	0,973	18	14
120 „ „ „ „ „ „	0,680	0,510	—	—
180 „ „ „ „ „ „	—	—	—	—

Aus Tabelle Nr. 3 ist ersichtlich, dass Elektroden, die der feuchten Luft ausgesetzt sind, ihre katalytische Fähigkeit allmählich verlieren. Für das Abklingen ist allein die Feuchtigkeit verantwortlich zu machen, denn Elektroden, in trockener Luft aufbewahrt, bleiben während Monaten aktiv, wie Tabelle Nr. 4 zeigt:

Tabelle Nr. 4.

Konstante Spannung	CO_2		Trockene Luft	
	Volt 0,992	Volt 0,987	Volt 0,980	Volt 0,965
	M-Amp.	M-Amp.	M-Amp.	M-Amp.
Unvergiftete Elektroden	100	100	100	100
1 Tag der trockenen Luft oder CO_2 ausgesetzte Elektroden	97	98	99	102
2 Tage der trockenen Luft oder CO_2 ausgesetzte Elektroden	99	99	100	96
5 Tage der trockenen Luft oder CO_2 ausgesetzte Elektroden	96	98	98	97
10 Tage der trockenen Luft oder CO_2 ausgesetzte Elektroden	95	94	99	97
15 Tage der trockenen Luft oder CO_2 ausgesetzte Elektroden	94	95	97	96
30 Tage der trockenen Luft oder CO_2 ausgesetzte Elektroden	82	87	97	99
45 Tage der trockenen Luft oder CO_2 ausgesetzte Elektroden	59	53	95	99
60 Tage der trockenen Luft oder CO_2 ausgesetzte Elektroden	21	24	98	95
75 Tage der trockenen Luft oder CO_2 ausgesetzte Elektroden	—	—	97	98
90 Tage der trockenen Luft oder CO_2 ausgesetzte Elektroden	—	—	98	99

Konstante Spannung	N_2		H_2		O_2	
	Volt 0,953	Volt 0,985	Volt 0,980	Volt 0,965	Volt 0,978	Volt 1,005
	M-Amp.	M-Amp.	M-Amp.	M-Amp.	M-Amp.	M-Amp.
Unvergiftete Elektroden	100	100	100	100	100	100
1 Tag den Gasen ausges. Elektroden	96	99	96	99	97	96
2 Tage „ „ „ „	98	101	99	95	95	99
5 „ „ „ „ „	100	99	97	96	98	97
10 „ „ „ „ „	95	96	102	100	96	95
15 „ „ „ „ „	98	97	96	96	99	96
30 „ „ „ „ „	94	99	96	97	100	97
45 „ „ „ „ „	99	98	97	94	96	95
60 „ „ „ „ „	98	98	100	95	98	99
75 „ „ „ „ „	97	98	94	99	99	100
90 „ „ „ „ „	98	96	97	97	96	98

Die vergiftende Wirkung der Feuchtigkeit ist sicher ganz anderer Natur als der Einfluss der Schwefelverbindungen oder der chemisch ungesättigten Gase. Dies zeigt sich auch darin, dass eine Elektrode, die durch Feuchtigkeit ihre Wirksamkeit verloren hat, elektromotorisch erneut wirksam wird, wenn man dieselbe während einigen Stunden auf 90° C. erwärmt, mit Vorteil im Wasserstoffstrom. Die mit CO, NO, H_2S, SO_2 und Cl vergifteten Elektroden müssen über 100° C. erhitzt werden, damit sie den Wasserstoff wieder aktivieren.

In der Literatur finden sich folgende Abhandlungen über die Vergiftung von Platin, allerdings nicht in Form des pyrogenen Platins, sondern in Form von Platin-Schwarz:

Alwyn Pickles: Mitteilungen über Katalysatorgifte. Chem. Age., Bd. 7, Seite 164—165.

Wilder D. Bancroft: Erster Bericht des Komitees über Kontaktkatalyse. Journal Ind. and Engin., Chem. 14, Seite 444—447.

M. C. Bowell und C. H. Bayley: Ueber den Mechanismus der Verhinderung der katalytischen Wirkung von Platin-Schwarz und teilweise reduziertem Nickeloxyd durch Chlor. Journal Phys. Chem. 29, Seite 11—19.

Edward Bradford Maxted: Die Absorption von katalytisch vergiftenden Metallen durch Platin. Journal. Chem. Soc., London, 121, 1760.

N. Isgaryschew und *E. Koldjewa:* Vergiftungserscheinungen an Elektroden. Journal Russ. Phys., Chem. Ges. 55, 554—562.

Atomi Osawa: Ueber die atomistische Struktur von Pd. und Pt-Schwarz, die Gase absorbieren. The science reports of Tohoku, imp. univ. 14, 43—45.

A. H. Aten, P. Bruin und *W. de Lange:* Die Vergiftung an Wasserstoffelektroden. Rec. Trav. chim., Pays-Bas 46, 417—429.

Ausser der oben genannten Literatur, die sich im wesentlichen mit Vergiftungserscheinungen an Platin befasst, verbleibt mir nunmehr noch in Erkenntnis, dass die Absorption von Giftstoffen an Platin sehr stark durch dessen Struktur bedingt ist,

diejenigen Arbeiten zu zitieren, welche die Struktur der den Wasserstoff aktivierenden Platinschicht behandeln:

Hugh S. Taylor und *R. M. Burns:* Die Absorption von Gasen durch metallische Katalysatoren.

Robert Christie Smith: Der physikalische Zustand von Katalysatoren. Journal Phys. Chem. 29, 1116—1118.

William A. Bone und *G. W. Andrew:* Studien über die katalytische Verbrennung. Proc. Royal Soc. London, Serie A 109, 459—476.

Otto Schmidt: Beiträge zur Kenntnis der katalytischen Hydrierung organischer Substanzen. Ztschr. f. phys. Chemie 118, 193—239.

Hugh S. Taylor: Vierter Bericht des Ausschusses über Kontaktanalyse. Journ. Phys. Chem. 30, 145—171.

Heinrich Remy: Vergleichende Untersuchungen über die Wirksamkeit von Kontaktsubstanzen. Ztschr. f. anorg. und allg. Chemie, 157, 329—384.

Ralph Alonzo Beebe: Absorptionswärme von CO an einem Kupferkontakt. Journ. Phys. Chem. 30, 1538—1544.

Eric K. Rideal: Allgemeine Betrachtungen über physikalische Vorgänge mit besonderer Beziehung zu molekularer Orientierung. Trans. Faraday Soc. 22, 434—439.

Irving Langmuir: Der Mechanismus der katalytischen Wirkung des Platins in den Reaktionen $2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$ und $2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$. Trans. Faraday Soc. 17, 621—675.

— Chemische Reaktion an Oberflächen. Chem. Trade Journal 69, 393—396.

Hugh S. Taylor: Ueber aktive Stellen an Katalysatoren. Ztschr. für Elektrochemie 35, 542—549.

Der Vollständigkeit halber seien noch die Arbeiten über Wasserstoff-Sauerstoff-Katalyse an Platinmetallen erwähnt:

K. A. Hofmann und *Ralph Obert:* Katalyse von Wasserstoffsauerstoffgemischen bei gewöhnlicher Temperatur an wasserbenetzten Kontakten. Ber. d. dtsch. chem. Ges. 49, 2369—2389.

K. A. Hofmann und *Lotte Zipfel:* Katalyse von Wasserstoffsauerstoffgemischen bei gewöhnlicher Temperatur an wasserbenetzten Kontakten; zweite Mitteilung, ein Beitrag zur Wasserstoffübertragung durch Platinmetalle. Ber. d. dtsch. chem. Ges. 53, 298—313.

K. A. Hofmann: Zur Kenntnis der Sauerstoff-Wasserstoff-Katalyse durch Platinmetalle und über die Potentiale der Kontakte bei Gegenwart wässeriger Elektrolyte. Ber. d. dtsch. chem. Ges. 55, 573—588.

— Ueber die Wirkungsweise des Platins bei der Sauerstoffwasserstoff-Katalyse und über die Verwendung von Titanschwefelsäure zur Kontrolle des Reaktionsverlaufes. Ber. d. dtsch. chem. Ges. 55, 1265—1274.

K. A. Hofmann und *Alfr. Dohle:* Beschleunigung der Knallgaskatalyse durch Sauerstoffüberträger im Wechselstrom. Ber. d. dtsch. chem. Ges. 57, 1969 bis 1976.

Reginald P. Donnelly und *Cyril N. Hinshelwood:* Die Vereinigung von H_2 und O_2 an der Oberfläche von Platin. Journal Chem. Soc. London 1929, 1727—1733.

G. Vavon und *A. Husson:* Ueber die Katalyse mit Platinschwarz. Compte rendu de l'Académie des sciences, 175, 277—279.

Abschliessend kann über die Vergiftungserscheinungen an pyrogen-platinierten Elektroden gesagt werden, dass die Kombination von Kohle und Graphit in dem Moment die Wirkung der Giftstoffe stark steigert, wo es sich um Substanzen handelt, die von der Kohle stark absorbiert werden. Während die Wir-

kung der Kombination Platin-Kohle durch die Kohle nicht gesteigert wird, werden alle negativen Wirkungen durch dieselbe stark verstärkt und das Platin durch Gifte unwirksam gemacht, welche in ihrer gewöhnlichen Konzentration und Einwirkungsdauer noch keine Vergiftung verursachen können, nämlich dadurch, dass sie durch die Kohle absorbiert und so in konzentrierter Form dem Platin mitgeteilt werden. Diese Wirkung kann durch nichts verhindert werden und es ist nötig, die pyrogenplatinierten Elektroden entweder im Vakuum oder in inerten Gasen wie Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff oder trockener, gereinigter Luft aufzubewahren, wenn nicht besondere Schutzmassnahmen getroffen werden, die im folgenden Kapitel besprochen werden sollen.

III. Kapitel.

Methoden zum Schutze der Elektrode vor dem vergiftenden Einfluss der Atmosphäre.

Nachdem es sich gezeigt hatte, dass der Einfluss von Giften einschliesslich Wasserdampf sowohl in der Atmosphäre als auch in der Wasserstoffspeiseleitung bei der an sich hochwirksamen pyrogenen Wasserstoffelektrode grössere Schwierigkeiten mit sich brachte als bei galvanisch platinierten Elektroden, bestand die nächste Aufgabe darin, die pyrogenen Wasserstoffelektroden vor diesen Einflüssen zu schützen. Dabei muss die Bedingung eines normalen, ungehinderten Arbeitens der Elektrode erfüllt sein.

Die Lösung dieser Aufgabe lag in der Auffindung von geeigneten Schutzüberzügen, welche für Wasserstoff durchlässig sind, doch vor allem den Wasserdampf der Luft, der hauptsächlich für das Abklingen der Elektrode verantwortlich zu machen ist, von der Elektrode fernzuhalten. Obwohl in diesem Kapitel namentlich diejenigen Versuche geschildert werden sollen, welche die Aufbewahrung der Elektroden ermöglichen, ist es dennoch nötig, dass wir auf die Frage der Schutzüberzüge in etwas weiterem Rahmen eingehen, weil sie besonders bei der elektrochemischen Betätigung der Elektroden von Bedeutung sind.

Die als Schutzüberzug in Frage kommenden Lacke haben wir von folgenden Gesichtspunkten aus untersucht: auf ihre Durchlässigkeit für Wasserstoff, ihre Schutzwirkung, ihre Absorption von Feuchtigkeit und schliesslich auf ihre wichtigste Eigenschaft, der elektrochemischen Brauchbarkeit, d. h. ihre Durchlässigkeit für Ionen.

Aus diesen Untersuchungen hat sich ergeben, dass aus allen angewandten Lacken nur diejenigen diesen Prüfungsbedingungen ganz oder teilweise genügen, welche die Fähigkeit haben, irgendwie Wasser, sei es auch nur in kleinsten Spuren, in sich aufzunehmen, m. a. W. ionendurchlässig sind. Nur durch die Eigenschaft der Quellbarkeit wirken diese Schutzüberzüge nicht als Isolatoren, sondern bieten dem Wasserstoff ein Medium, welches das sich bildende Wasserstoffion aufnehmen kann und die Diffusion desselben ermöglicht.

Diese notwendige Eigenschaft der Quellbarkeit liess diejenigen Lacke in eine engere Auswahl treten, welche die Eigenschaft haben, in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel löslich zu sein. Dieser rein empirisch aufgestellte Leitsatz hat sich durch die ganze Arbeit hindurch als brauchbar erwiesen. Es ist selbstverständlich, dass alle fetten Ueberzüge und überhaupt Schutzschichten aus hydrophoben Materialien für den vorliegenden Zweck unbrauchbar waren, während hydrophile Substanzen, also solche, die Wasser aufnehmen, verwendet werden können. Eine besondere Gruppe von Ueberzugslacken sind die Substanzen, welche Wasser kolloidal aufnehmen oder sich in Wasser kolloidal lösen. Auch sie eignen sich unter Umständen zur Herstellung von Schutzüberzügen, aber infolge der Schwierigkeit ihrer exakten Reproduktion soll nicht näher auf sie eingegangen werden. Als Lacksubstanzen, die besonders den oben aufgestellten Forderungen genügen, sind untersucht worden: Acetylcellulose, Nitrocellulose und Gelatine.

Das Aufbringen des Lackes hat nach folgenden Gesichtspunkten zu geschehen: Zunächst liegt es im Interesse der bestmöglichen Wirksamkeit der Elektrode, dass die Lackschicht möglichst dünn ist und möglichst an aussenliegenden Graphit-Platinteilen lokalisiert wird, denn es ist selbstverständlich, dass die dem Graphit-Platinkörper zugewandte Oberfläche gewissermassen die Oberfläche des Elektrolyten darstellt und so die Ebene bezeichnet, in welcher der elektrochemische Vorgang $H \longrightarrow H^{\cdot}$ vor sich geht. Wird diese Ebene mehr ins Innere der Elektrode verlegt, so ist damit eine Vergrösserung des inneren Widerstandes der Elektrode verbunden. Unter diesem inneren Widerstand einer Elektrode verstehen wir sinngemäss den Spannungsabfall, welcher durch den Ohm'schen Widerstand der Elektrolytschicht, die zwischen der Stelle, an welcher die elektromotorische Kraft entsteht und der Oberfläche der Elektrode liegt, erzeugt wird. Wird wie eben auseinandergesetzt die Elektrodenoberfläche mehr ins

Innere des Kathodensystems verlegt, so wirkt die Lackschicht wie ein in das System gebrachtes Diaphragma.

Aus den eben erwähnten Gründen wäre es nach diesem ersten Gesichtspunkt wünschenswert, dass die Lackschicht selbst dünn und möglichst an der äussersten Oberfläche des Platin-Graphitkörpers liegen würde. Der durch diesen Gesichtspunkt gegebenen Tendenz der Elektroden-Lackierung haben wir jedoch ein zweites Konstruktionsprinzip entgegenzustellen, das die genau entgegengesetzte Anordnung des Lackes verlangt. Da der Lack als Schutz dienen soll, kommt es darauf an, dass der Ueberzug dicht, riss- und perforationsfrei sei, wobei es sich gezeigt hat, dass das nur dann der Fall ist, wenn wir nicht nur eine eigentliche Schutzhaut erzeugen, sondern die Poren gewissermassen mit Lack schliessen, also den Lack etwas in den Platin-Graphit-Körper eindringen lassen. Nur dann sind wir sicher, dass nicht Oberflächenerscheinungen in der Nähe der Porenöffnungen in der feinen Lackschicht mikroskopische Perforationen erzeugen, die den gewünschten Zweck der ganzen Lackierung aufheben. Die Lösung der Aufgabe lag also in der Auffindung des Optimums durch das Zusammenwirken beider Erscheinungen, d. h. der Lack muss so tief eindringen, dass alle Poren verstopft werden, wobei jedes tiefere Eindringen den inneren Widerstand unnötig erhöhen und so die Wirkung herabsetzen würde.

Es wurde deshalb alles vom Aufspritzen des Lackes auf die Elektrode in dünnster Schicht bis zum Imprägnieren derselben im Vakuum untersucht und experimentell festgestellt, dass die beste und reproduzierbarste Formel, nach welcher eine Elektrode mit einem Schutzlack versehen werden kann, in nachfolgender Vorschrift liegt:

Aus Acetylcellulose der Firma Agfa wird eine 1 %ige Lösung in Aceton hergestellt. Vor dem Lackieren wird die Elektrode während zwei Minuten unter Wasserstoffdruck von 5 mm Hg gesetzt, sodass sie sich schwach erwärmt und sich vor dem Lackieren mit Wasserstoff sättigt, wobei die Erwärmung darauf hindeutet, dass das Platin in der katalytisch wirksamen Form vorliegt. Darauf taucht man die Elektrode während 5 Minuten in die Lacklösung, sodass der Lack auch etwas in die Poren eindringen kann. Das Herausnehmen der Elektrode aus der Lacklösung wurde, im Hinblick einen gleichmässig dicken Schutzüberzug zu erhalten, wie folgt bewerkstelligt: Die Elektrode wird um zirka 1,00 cm aus der Lacklösung gehoben, damit der Acetylcelluloselack an der obersten Stelle des Graphit-Platinkörpers

antrocknen kann. Hernach wird die Elektrode unter Anfassen an der bereits lackierten Stelle in langsam rotierender Bewegung allmählich ganz aus der Lacklösung genommen. Das Trocknen des Lackes geschieht bei Zimmertemperatur und dauert zirka 6 Stunden.

Die auf diese Weise geschützten Elektroden sind vollständig unempfindlich gegen die Laboratoriumsatmosphäre. Die Acetylcellulose hat als Schutzüberzug vor der Nitrocellulose den Vorteil, beim Eintauchen in den Elektrolyten rascher zu quellen und deshalb kann eine mit Acetylcellulose geschützte Wasserstoffelektrode rascher belastet werden, als wenn die Schutzschicht aus Nitrocellulose bestehen würde. Gegenüber Gelatine hat sie ihre grosse Durchlässigkeit für Wasserstoff im ungequollenen Zustand voraus. Es ist nämlich notwendig, auch die Innenseite der Elektrode zu lackieren, um einen vollkommenen Schutz der Elektrode gegen die atmosphärischen Einflüsse zu erhalten. Da der auf der Innenseite der Elektrode befindliche Lack bei der elektromotorischen Betätigung mit dem Elektrolyt nicht in Berührung kommt, also keine Möglichkeit zur Quellung hat, muss er bereits schon im ungequollenen Stadium für den durch Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrockneten Wasserstoff durchlässig sein, damit derselbe in den Graphitkörper eindringen kann.

Tabelle Nr. 5 a.

Acetylcellulose in Aceton.

Unlackierte Elektrode	Volt 0,985	M-Amp. 100	Volt 0,990	M-Amp. 100
Lackkonzentration	0,1 %		0,5 %	
Elektrochem. Wirksamkeit nach dem Trocknen des Lackes:	0,985	110	0,900	107
nach 1 Woche	0,985	108	0,990	107
„ 2 Wochen	0,985	109	0,990	104
„ 4 „	0,985	106	0,990	105
„ 8 „	0,985	108	0,990	106
„ 12 „	0,985	107	0,990	103

Unlackierte Elektrode	Volt 1,013	M-Amp. 100	Volt 0,978	M-Amp. 100	Volt 1,002	M-Amp. 100
Lackkonzentration . . .	1 %		2,5 %		5 %	
Elektrochemische Wirksamkeit nach d. Trocknen des Lackes	1,013	103	0,978	98	1,002	94
nach 1 Woche	1,013	102	0,978	97	1,002	90
„ 2 Wochen	1,013	100	0,978	95	1,002	91
„ 4 „	1,013	101	0,978	96	1,002	88
„ 8 „	1,013	99	0,978	96	1,002	90
„ 12 „	1,013	98	0,978	93	1,002	94

Tabelle Nr. 5 b.

Nitrocellulose in Aether-Alkohol.

Unlackierte Elektrode	Volt 1,003	M-Amp. 100	Volt 0,965	M-Amp. 100
Lackkonzentration	0,2 %		0,5 %	
Elektrochem. Wirksamkeit unmittelbar nach dem Trocknen des Lackes	1,003	105	0,965	101
nach 1 Woche	1,003	101	0,965	96
„ 2 Wochen	1,003	100	0,965	99
„ 4 „	1,003	102	0,965	99
„ 8 „	1,003	100	0,965	100
„ 12 „	1,003	103	0,965	99

Unlackierte Elektrode	Volt 1,007	M-Amp. 100	Volt 0,983	M-Amp. 100
Lackkonzentration	1 %		2 %	
Elektrochem. Wirksamkeit unmittelbar nach dem Trocknen des Lackes	1,007	98	0,983	90
nach 1 Woche	1,007	96	0,983	90
„ 2 Wochen	1,007	95	0,983	91
„ 4 „	1,007	96	0,983	88
„ 8 „	1,007	93	0,983	91
„ 12 „	1,007	94	0,983	92

Tabelle Nr. 5 c.

Gelatine in Wasser.

Unlackierte Elektrode	Volt 0,990	M-Amp. 100	Volt 0,985	M-Amp. 100
Lackkonzentration	3 %		5 %	
Elektrochem. Wirksamkeit unmittelbar nach dem Trocknen des Lackes	0,990	94	0,985	94
nach 1 Woche	0,990	96	0,985	94
„ 2 Wochen	0,990	94	0,985	91
„ 4 „	0,990	93	0,985	93
„ 8 „	0,990	95	0,985	90
„ 12 „	0,990	95	0,985	93

Unlackierte Elektrode	Volt 0,993	M-Amp. 100	Volt 1,00	M-Amp. 100
Lackkonzentration	7 %		10 %	
Elektrochem. Wirksamkeit unmittelbar nach dem Trocknen des Lackes	0,993	90	1,00	82
nach 1 Woche	0,993	89	1,00	79
„ 2 Wochen	0,993	86	1,00	80
„ 4 „	0,993	88	1,00	83
„ 8 „	0,993	84	1,00	80
„ 12 „	0,993	85	1,00	79

Aus den Tabellen 5 a, b, c geht hervor, dass die elektrochemische Wirksamkeit der Elektroden abnimmt, wenn letztere mit Ueberzügen aus konzentrierteren Lacklösungen geschützt werden. Dies beruht darauf, dass die Viscosität der Lacklösung mit steigender Konzentration zunimmt, und beim Herausnehmen der Elektrode aus der Lacklösung durch das langsamere Abfliessen des Lackes eine dickere Schutzschicht erzeugt wird. Damit wird aber auch der innere Widerstand der Elektrode bei der elektrochemischen Betätigung erhöht, was nach unseren früheren Ausführungen, eine gute Leistung der Elektroden zu erzielen, nicht erwünscht ist.

Es ist noch nachzutragen, dass die nach der oben angegebenen Methode lackierten Elektroden viele Male hintereinander belastet werden können, wenn man dafür Sorge trägt, dass die Quellung des Lackes eine bestimmte Grenze nicht überschreitet, sodass der Elektrolyt noch nicht in die Poren des Trägermaterials eindringen kann. Man beobachtet nämlich beim Gebrauch einer solchen lackierten Elektrode, dass nach dem Eintauchen derselben in den Elektrolyt die Wattleistung ansteigt bis zu einem Maximum, das kurze Zeit aufrechterhalten bleibt, um dann allmählich wieder abzuklingen. Dieses Verhalten der Elektroden zeigen die Tabellen 6 a, b und c, in denen uns vorerst nur der Anstieg der Kurve bis zum Maximum interessiert. Diesen Anstieg kann man sich wie folgt erklären: Beim Eintauchen der

Tabelle Nr. 6 a.

Belastungsverlauf von zwei mit 0,2 % und 2 %iger Nitrozellulose geschützten Elektroden.
Aktive Oberfläche jeder Elektrode 35 cm². Elektrolyt 1 n HCl. Konstante Spannung 1,00 Volt.

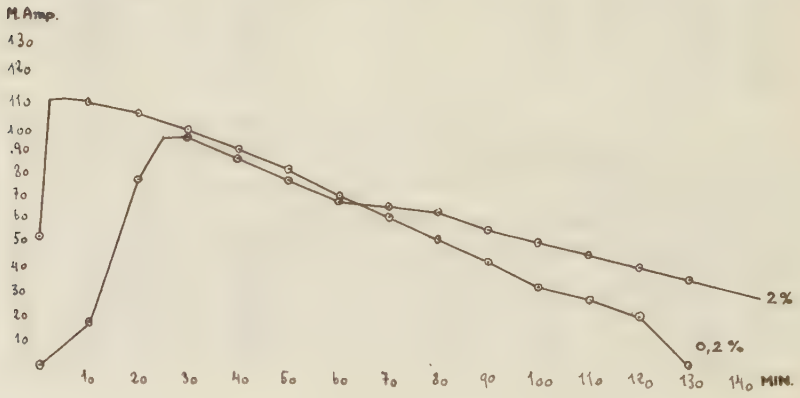


Tabelle Nr. 6 b.

Belastungsverlauf von drei mit 0,1 %-, 1 %- und 5 %iger Acetylcellulose geschützten Elektroden.
Aktive Oberfläche jeder Elektrode 35 cm². Elektrolyt 1 n HCl. Konstante Spannung 1,00 Volt.

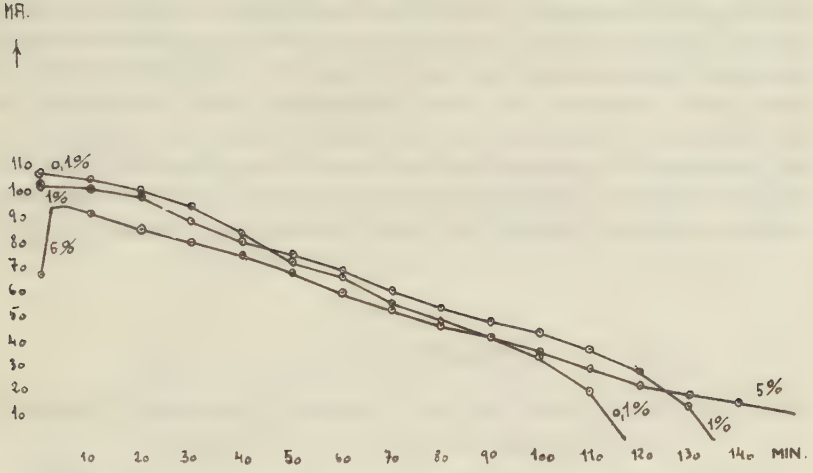
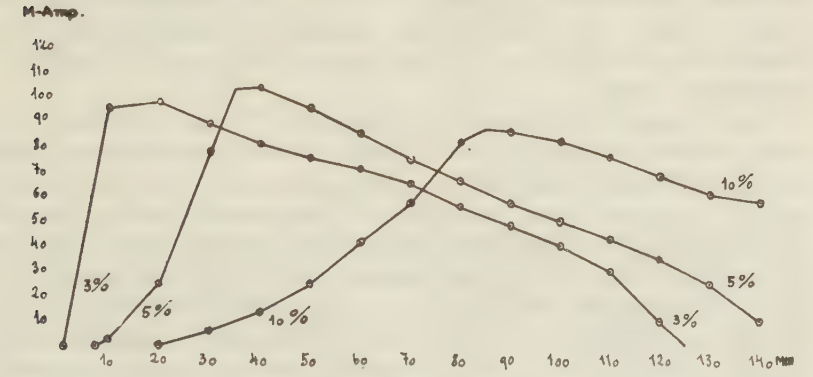


Tabelle Nr. 6 c.

Belastungsverlauf von drei mit 3 %-, 5 %- und 10 %iger Gelatine geschützten Elektroden.
Aktive Oberfläche jeder Elektrode 35 cm². Elektrolyt 1 n HCl. Konstante Spannung 1,00 Volt.



Elektrode in den Elektrolyten enthält der Schutzüberzug ein Minimum an Wasser und wirkt deshalb im ersten Moment als Isolator. Durch Aufnahme von Lösung quillt dann der Schutz-

lack allmählich. Er wird durchlässig für Ionen, und das um so mehr, je weiter seine Quellung voranschreitet. Der innere Widerstand wird dadurch verringert und die Elektrode kann stärker belastet werden. In den bei den einzelnen Lacken verschiedenen Zeiten der maximalen Leistung der Elektrode ist offenbar die Quellung des Lackes für den elektromotorischen Prozess am günstigsten, und man kann sie deshalb als die optimale bezeichnen, während anschliessend bei noch stärkerer Quellung der Lack nicht mehr imstande ist, den Elektrolyten am Eindringen in den Platin-Graphitkörper zu verhindern. Dadurch macht sich die schon beschriebene ungünstige Beeinflussung der Katalyse bemerkbar und die Elektrode polarisiert. Auf diese Erscheinung wird im nächsten Kapitel noch ausführlich eingegangen werden.

IV. Kapitel.

Einfluss des Elektrolyten auf die katalysierende Fähigkeit der pyrogen-platinierten Elektrode.

Die früheren Versuche haben ergeben, dass unter Beobachtung gewisser Arbeitsmethoden Elektroden hergestellt werden können, die innerhalb einer sehr engen Toleranz die gleiche Leistung zeigen und, was wichtig ist, reproduzierbar sind. Ferner wurde gezeigt, dass das pyrogen abgeschiedene Platin, welches in Kombination mit Kohle oder Graphit besonders zu Vergiftungserscheinungen neigt, unter Befolgung geeigneter Massnahmen zum Schutze vor vergiftenden Stoffen dennoch seine volle Aktivität beibehalten kann.

Nun können wir uns dem wichtigsten Thema der Untersuchung zuwenden, nämlich der Frage, ob der Katalysator einer pyrogenen Wasserstoffelektrode durch seine Betätigung an Wirksamkeit einbüsst oder nicht. Wenn dies der Fall wäre, so gilt es zu untersuchen, ob diese Einbusse der Leistung einer solchen Elektrode in dem Gesamtmechanismus der Elektrode zu suchen ist, ob sie auf der Vergiftung des Katalysators beruht, oder ob gar der Katalysator durch seine Wirksamkeit gewissermassen seine Aktivität verliert und ermüdet, wie dies von K. A. Hofmann (Ber. d. dtsch. chem. Ges. 53, 298—313) angenommen wird.

Diese letzte Frage ist für die Beurteilung der Katalyse von eminentem Wert und sei im folgenden näher präzisiert.

Nimmt die Aktivität eines Katalysators, insbesondere eines solchen, dessen Wirkung nachweisbar nicht auf einer intermediären chemischen Reaktion beruht, durch seine Betätigung ab, und ist diese als Ermüdung bezeichnete Erscheinung eine charakteristische Eigenschaft dieser Katalysatoren, oder behält der Katalysator, wenn nachweisbar keine Giftwirkungen vorliegen, seine volle und ungeschmälerte Aktivität während einer beliebigen Zeitdauer seiner Anwendung. Diese Frage konnte durch folgende experimentelle Versuche gelöst werden.

Gehen wir zunächst von der Beobachtung aus, dass pyrogenplatinierte Elektroden beim elektrochemischen Gebrauch ihre Wirksamkeit allmählich einbüssen, und diese durch keine Unterbrechung wieder erlangen, wie dies Tabelle Nr. 6 zeigt, so müssen wir uns fragen, was die Ursache des Abklingens ist.

Tabelle Nr. 6.

Abklingungskurven pyrogen-platinierter Elektroden.
Konstante Belastung 50 M-Amp. Elektrolyt 1 n HCl.

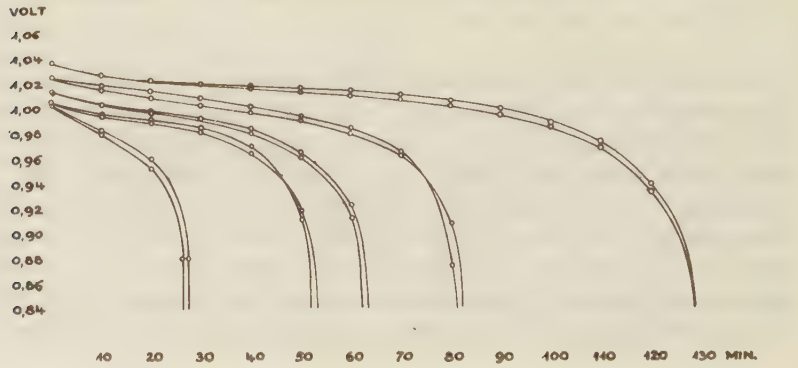
Da wir bei den vorherigen Untersuchungen feststellen konnten, dass die Feuchtigkeit der Luft die Wirksamkeit des Katalysators beeinträchtigt, so ist der nächstliegendste Gedanke der, dass auch hier Feuchtigkeit die Elektrode beeinflusst, was im Gegensatz zu den galvanisch-platinierten Elektroden, bei welchen die Flüssigkeit nicht in die Platinhaut eindringen konnte, dadurch erklärt werden könnte, dass das schwammförmige Gebilde des Graphit-Platinkörpers der pyrogen-platinierten Elektrode das Wasser mit der Zeit aufsaugt, wodurch die äusseren,

an der Oberfläche liegenden Katalysatorteilchen ausser Aktion gesetzt werden und die Stromerzeugungsfläche weiter nach innen verschoben wird. Daraus resultiert eine Polarisation, die zunächst auf die Erhöhung des inneren Widerstandes zurückzuführen ist. Es ist dabei zu betonen, dass das Abklingen der Elektrode, welches durch die Wasseraufnahme verursacht wird, naturgemäss von der Porosität des Graphits abhängt. Durch das schon früher erwähnte Regenerieren der bereits mit Flüssigkeit imbibierten Elektroden zeigte sich, dass die Porosität des Graphits stark zunimmt, und zwar ganz besonders dann, wenn das Regenerieren nicht durch Ausglühen in reinem Wasserstoff geschieht, sondern wenn die Feuchtigkeit durch Erhitzen der Elektrode im Gebläse ausgetrieben wird. Um reproduzierbare Werte zu erhalten ist auf eine genaue Kontrolle der Temperatur, die 500° C. nicht überschreiten soll, zu achten. Geschieht dies nicht, so wird es notwendig, die oberste Schicht der Elektrode durch feines Schmirgelpapier Nr. 0 zu entfernen und den Graphitkörper neu zu platinieren.

Folgende Versuche geben über die Verhältnisse ein Bild: Von fünf Elektroden mit je 35 cm^2 aktiver Oberfläche wurden die Abklingungskurven in einer 1 n Salzsäurelösung gegen eine Brom-Anode ermittelt. Schmirgelt man nach dem Regenerieren die oberste Schicht der Elektrode mit Schmirgelpapier Nr. 0 ab und platiniert neu mit der gleichen Menge Platinierungslösung, so erhält man bei der elektromotorischen Betätigung bei gleicher Wattleistung der Elektroden dieselbe Abklingungskurve, wie Tabelle Nr. 7 zeigt:

Tabelle Nr. 7.

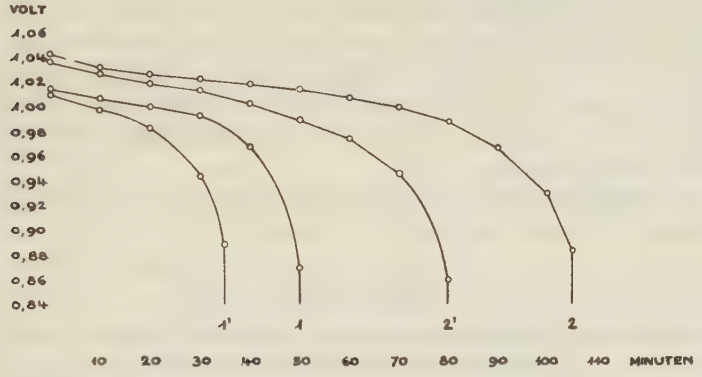
Konstante Belastung 30 Milliampère. Elektrolyt 1 n HCl. Aktive Oberfläche jeder Elektrode 35 cm^2. Elektrochemische Betätigung.....Erhitzen auf 500 C.....Elektrochemische Betätigung.



Um zu zeigen, dass sich die Struktur des Graphit-Platinkörpers bei Erhöhung der Temperatur verändert, wurden die Elektroden bei dem folgenden Versuch nicht nur auf 500° C., sondern bis zur Rotglut im Gebläse erhitzt, und während 5 Minuten glühend erhalten. Nach dem Abkühlen wurden sie, ohne abgemirgelt zu werden, neu platiniert. Bei der unter gleicher Belastung vorgenommenen elektrochemischen Betätigung polarisierten nun diese Elektroden rascher als die auf 500° C. erhitzten, und die nachstehende Tabelle zeigt ihre bedeutend steiler fallenden Abklingungskurven.

Tabelle Nr. 8.

Konstante Belastung 30 Milliampère. Elektrolyt 1 n HCl. Aktive Oberfläche jeder Elektrode 35 cm². Elektrochemische Betätigung.....Erhitzen auf Rotglut.....Elektrochemische Betätigung.



Durch das Glühen ist der Graphit um zirka ein Drittel poröser geworden. Der Wasserstoff perlt schon bei einem Ueberdruck von 4 mm Hg aus der Elektrode, während dies normalerweise bei einem Ueberdruck von 6 mm Hg stattfindet.

Die Zunahme der Porosität erleichtert das Eindringen des Elektrolyten in die Elektroden, beeinträchtigt aber auf der anderen Seite die elektrochemische Wirksamkeit der letzteren, was nichts anderes besagt, als dass zwischen der Menge des eindringenden Elektrolyts in die Elektrode und der katalytischen Wirksamkeit derselben eine gewisse Relation bestehen muss, die auf folgende Art und Weise untersucht worden ist:

Von sieben Graphitkörpern wurden zwei auf 500° C., drei auf dunkle Rotglut und zwei auf helle Rotglut erhitzt. Nach

dem Erkalten wurden sie alle mit 4 cm^3 einer 0,50 %igen Platinchlorwasserstoffsäurelösung platiniert und ihre Abklingungskurve gegen dieselbe Brom-Anode jeweils bei einer Belastung von 50 Milliampère in Ein-Normalsalzsäure bestimmt. Um eine Polarisation durch irgendeine andere Ursache als die des Wassers, z. B. durch Anreicherung von Br oder HBr zu verhindern, wurde der Elektrolyt alle 10 Minuten durch ein Hebersystem erneuert. Diese Versuche ergeben sieben Abklingungskurven, zu denen nun noch die entsprechenden Koordinaten des Wassergehaltes zu suchen sind:

Die durch Wasser polarisierten Elektroden wurden im Wasserstoffstrom auf 300° C. erhitzt, wobei sich die Struktur des Graphit-Platinkörpers nicht geändert haben dürfte. Bei der erneuten elektrochemischen Betätigung wurde wohl die Belastung von 50 M-Amp. wie oben innegehalten, aber der elektrochemische Prozess zum Zwecke der Bestimmung der Wasseraufnahme der Elektrode so lange alle 10 Minuten unterbrochen, bis die Elektrode vollständig abgeklungen war. Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurde die Elektrode, aus dem Elektrolyt gehoben, noch so lange unter Wasserstoffdruck belassen, bis das an der Aussenseite anhaftende Wasser mit Filtrierpapier entfernt war, und alsdann gewogen.

Die Wasserzunahme der Elektroden und ihre zugehörige Polarisation geht aus Tabelle Nr. 9 hervor:

Tabelle Nr. 9.

Graphitkörper der Elektroden vor dem Platinieren auf 500 C. erhitzt.
35 cm^2 aktive Oberfläche der Elektrode.

	Konstante Belastung			
	Volt	Gewicht in g	Volt	Gewicht in g
Elektrode beim Eintauchen in den Elektrolyten	1,002	15,6	1,018	15,4
Elektrode im Elektrolyten nach:				
10 Minuten	1,010	16,1	1,002	15,8
20 „	0,998	16,4	0,987	16,2
30 „	0,987	16,8	0,974	16,5
40 „	0,971	17,3	0,964	16,8
50 „	0,940	17,3	0,925	17,1
60 „	polar.	17,4	polar.	17,2

Wasseraufnahme und Polarisation bei Graphit-Elektroden, die vor dem Platinieren auf schwache Rotglut erhitzt wurden.

	Aktive Oberfläche: 35,0 cm² Konstante Belastung 50 M-Amp.					
	Volt	Gewicht in g	Volt	Gewicht in g	Volt	Gewicht in g
Elektrode beim Eintauchen .	1,013	15,3	1,015	15,9	1,008	15,5
Elektrode im Elektrolyten nach 10 Minuten	0,997	15,9	0,995	16,8	0,986	16,1
„ 20 „	0,985	16,3	0,974	17,3	0,957	16,8
„ 30 „	0,962	16,6	0,943	17,7	0,923	17,1
„ 40 „	0,929	16,9	0,886	17,9	polar.	17,3
„ 50 „	polar.	17,1	polar.	17,9	—	—

Wasseraufnahme und Polarisation bei Graphitelektroden, die vor dem Platinieren auf helle Rotglut erhitzt wurden.

	Aktive Oberfläche: 35,0 cm² Konstante Belastung: 50 M-Amp.			
	Volt	Gewicht in g	Volt	Gewicht in g
Elektrode beim Eintauchen in den Elektrolyten	0,998	16,2	1,002	17,1
Elektrode im Elektrolyten: nach 10 Minuten	0,931	18,1	0,969	18,0
„ 20 „	polar.	18,1	0,918	18,8
„ 30 „	—	—	polar.	19,0

Aus obigen Versuchen geht deutlich hervor, dass die benetzende Wirkung des Elektrolyten die Elektrode unwirksam macht, und dass die Beschaffenheit des Graphites für die Dauer der Wirksamkeit einer pyrogen-platinierten Elektrode wichtig ist, denn durch sie ist die Stärke und die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme bedingt. Daher gelingt es auch nicht, durch Anwendung von poröserem Trägermaterial eine Wasserstoffelektrode mit grösserer Leistung pro aktiver Oberflächeneinheit herzustellen. Wohl wird auf äusserst porösem Trägermaterial das Platin mit entsprechend vergrösserter Oberfläche abgeschieden, und dadurch eine stärkere Aktivierung erzielt, jedoch wird die damit verbundene Steigerung der katalytischen Wirksamkeit der Elektrode bei der elektrochemischen Betätigung durch ein rascheres Abklingen durch Wasseraufnahme aufgehoben.

Um Anordnungen zu treffen, welche das Abklingen der Elektrode verhindern, und um schliesslich zur wichtigsten Frage, wie es sich mit der Aktivität des Platins selbst verhält (Ermüdungsfrage), zu gelangen, sollen im folgenden alle weiteren Mög-

lichkeiten der Beeinträchtigung der katalytischen Fähigkeiten getrennt und quantitativ untersucht werden.

Bei der Schmid'schen galvanisch-platinierten Wasserstoffelektrode konnte im Elektrolyten eine ziemlich grosse Menge Halogen gelöst sein, ohne die Spannung zu beeinflussen, d. h. ohne die Kathode anodisch umzupolarisieren, was darauf beruht, dass die gesamte Oberfläche des Platins gewissermassen aus Wasserstoff besteht, welcher im schlimmsten Fall das Brom direkt reduzieren kann.

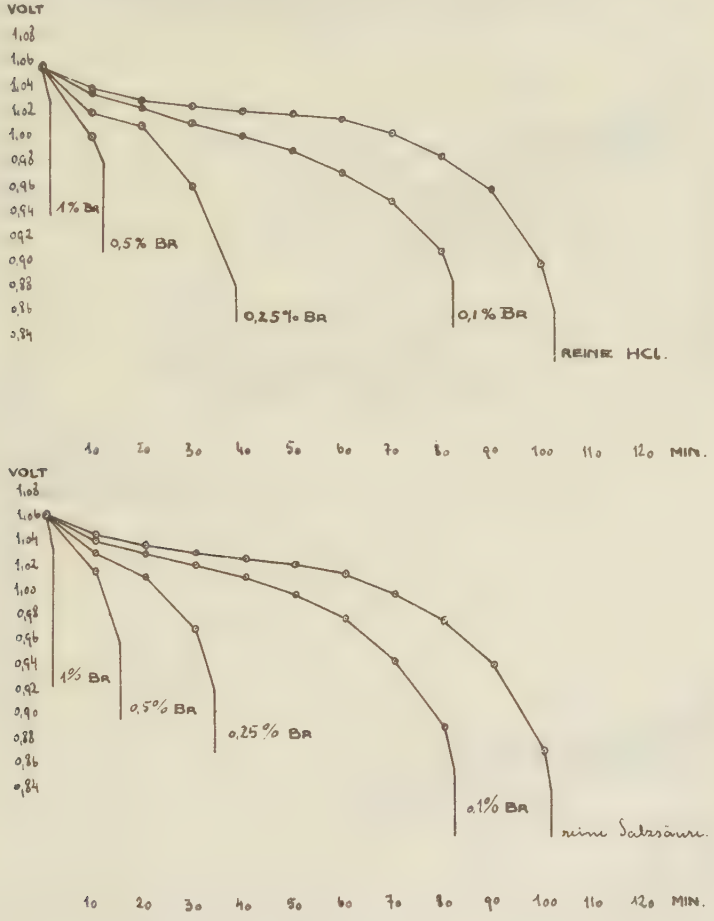
Bei der pyrogenen Elektrode hingegen liegen die Verhältnisse verschieden. Die wirksame Oberfläche derselben besteht aus einer Kombination von Platin und Graphit resp. Kohle, und es ist daher einzusehen, dass bei derselben die Platinteile nicht absolut dicht liegen werden. In diesem Falle wird ein Oxydationsmittel, das sich im Elektrolyten befindet, mit der Platin-Graphitkombination ein Lokalelement bilden, welches selbstverständlich die Wirkung der Elektrode beeinträchtigt, da dadurch ein Teil des vom Platin aktivierten Wasserstoffes für den Lokalelementstromkreis der Hauptstromlieferung entzogen wird.

Da es bei den Versuchen mit Brom als anodischer Depolarisator nicht zu vermeiden ist, dass Spuren von Brom in den Elektrolyten gelangen, war folgende Versuchsserie notwendig, um genaue Angaben über die lähmende Wirkung von Halogenen zu erhalten.

Es wurden von Elektroden mit 35 cm^2 aktiver Oberfläche Spannungs-Zeitkurven bei konstanter Belastung von 30 M-Amp. aufgenommen, einmal in reiner 1 n HCl, die alle 10 Minuten durch ein Hebersystem erneuert wurde, und ein andermal in 1 n HCl, der 0,1 %, 0,25 %, 0,5 % und 1 % Brom zugesetzt war. Nach dem Versuch wurden die Elektroden durch Erhitzen im Wasserstoffstrom reaktiviert. Aus Tabelle Nr. 10 ist ersichtlich, wie die Abklingungskurve mit steigendem Bromgehalt steiler abfällt.

Tabelle Nr. 10.

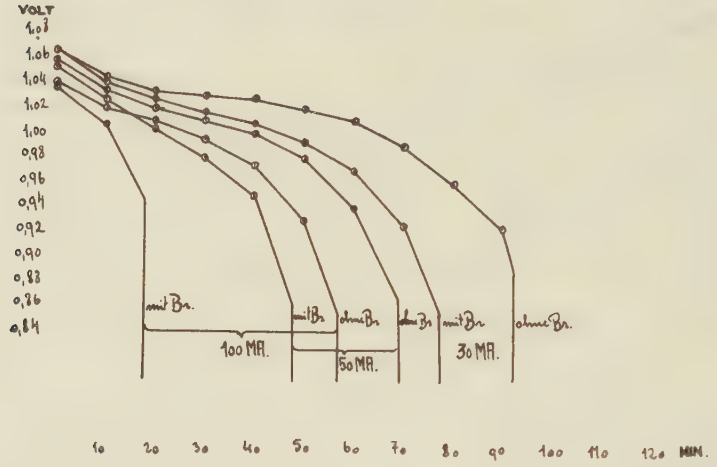
Belastungskurven von Elektroden in reiner 1 n HCl und in 1 n HCl + Br. in verschiedenen Konzentrationen.
Aktive Oberfläche jeder Elektrode 35 cm². Konstante Belastung 30 Milliamp.

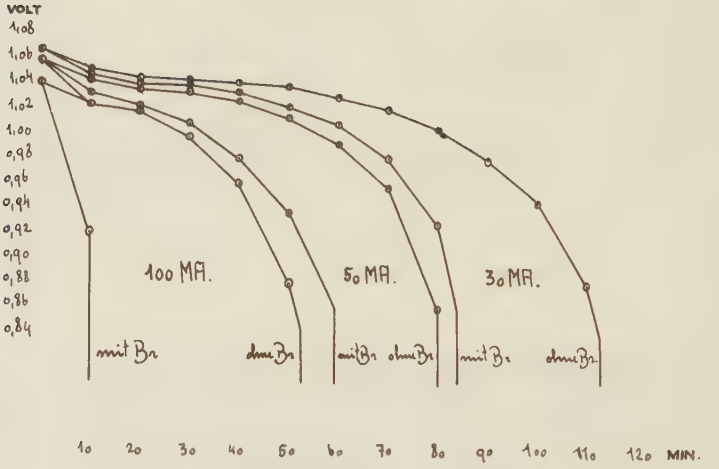


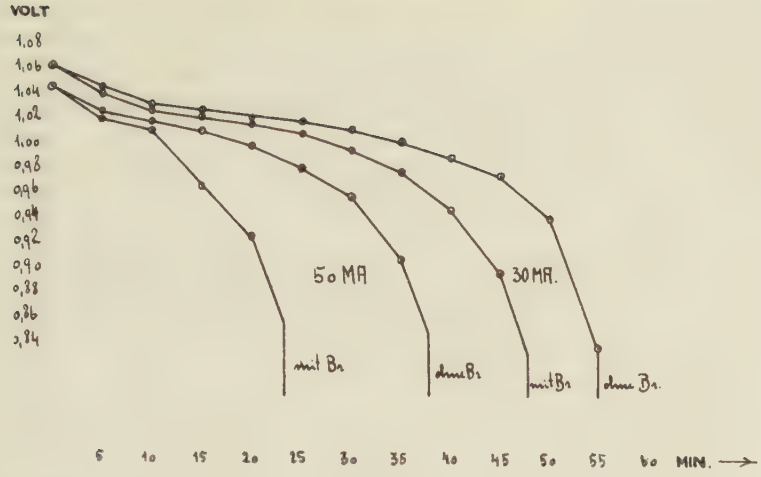
Um den Zusammenhang zwischen Belastung der Elektrode und der lähmenden Wirkung von Brom festzustellen, haben wir verschiedene Elektroden einmal in reiner 1 n HCl, ein zweites Mal in 1 n HCl + 0,1 % Br elektrochemisch betätigt, bei Belastungen von 30, 50 und 100 Milliampère.

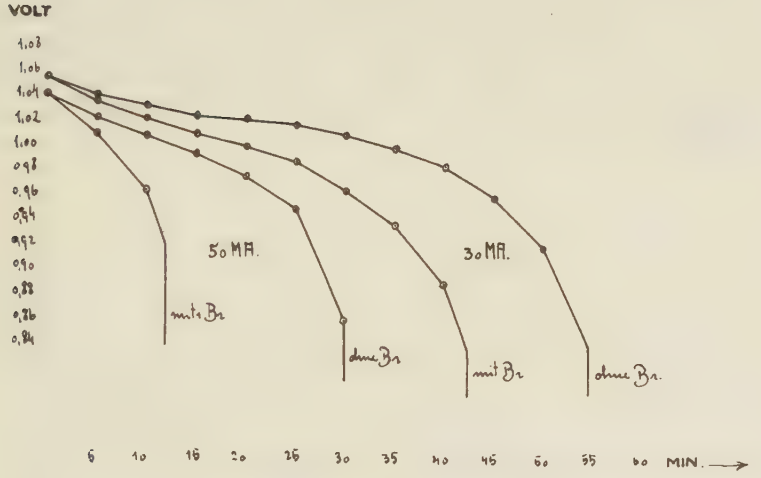
Tabelle Nr. 11.

Spannungskurven von vier Elektroden in reiner 1 n HCl und in 1 n HCl + 0,1 % Br. bei verschiedenen Belastungen.
Aktive Oberfläche jeder Elektrode 35 cm².









Die Tabellen Nr. 11 zeigen, dass die Differenz zwischen den beiden entsprechenden Kurven um so grösser wird, je stärker die Elektrode belastet wird. Die Versuche deuten darauf hin, dass das Brom also dann besonders lähmend wirkt, wenn der Katalysator in der Zeiteinheit viel Wasserstoff aktivieren muss oder was dasselbe besagt, wenn der elektrochemische Vorgang so viel atomaren Wasserstoff benötigt, dass im Platin eine Verarmung an letzterem eintritt.

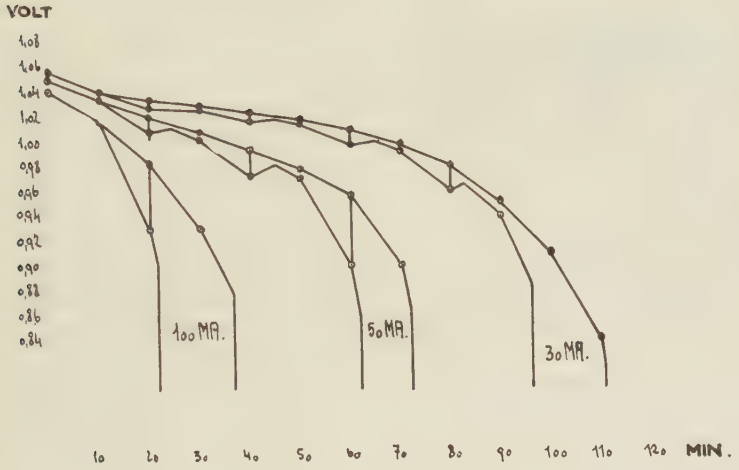
Um Anhaltspunkte für diese Hypothese zu haben, wurden von Elektroden in 1 n HCl Spannung/Zeit-Kurven bei kon-

stanter Belastung von 30, 50 und 100 M-Amp. aufgenommen. Nach Ablauf von 10 Minuten wurde der Wasserstoff durch Stickstoff verdrängt, nach weiteren 10 Minuten der Stickstoff durch Wasserstoff, was so lange wiederholt wurde, bis die Elektroden die katalytische Wirksamkeit verloren hatten. Aendert man bei der Zuführung von Stickstoff die Belastung der Elektrode nicht, so tritt am Platin Verarmung an Wasserstoff ein. Aus Tabellen Nr. 12 ist ersichtlich, dass die Kurve beim Zuführen von Stickstoff um so steiler fällt, je mehr die Elektrode belastet wird. Wird der Elektrode erneut Wasserstoff zugeführt, so steigt die Kurve wieder an. Dies tritt nur dann ein, wenn der Elektrolyt HCl kein Halogen enthält.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn dem Elektrolyt 0,1 % Brom zugefügt wird. Beträgt die Belastung der Elektroden nur 30 M-Amp., wobei die Verarmung des Platins an Wasserstoff noch nicht stark zur Geltung kommt, steigt die Abklingungskurve bei erneutem Zuleiten von Wasserstoff anfänglich noch an. Bei höherer Belastung macht sich die lähmende Wirkung des Broms so stark geltend, dass die Kurve beim Zuführen von Wasserstoff nicht mehr ansteigt, was aus den Tabellen 13 hervorgeht.

Tabelle Nr. 12.

Elektrolyt 1 n HCl, aktive Oberfläche der Elektrode 35 cm². Belastung: 30, 50 und 100 Milliampères.



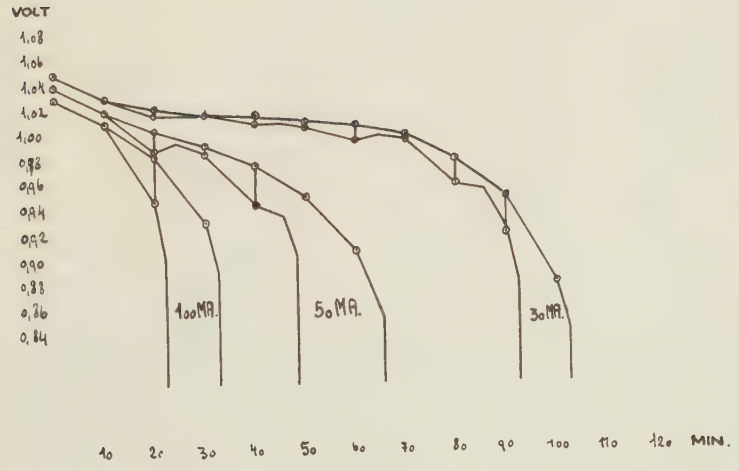
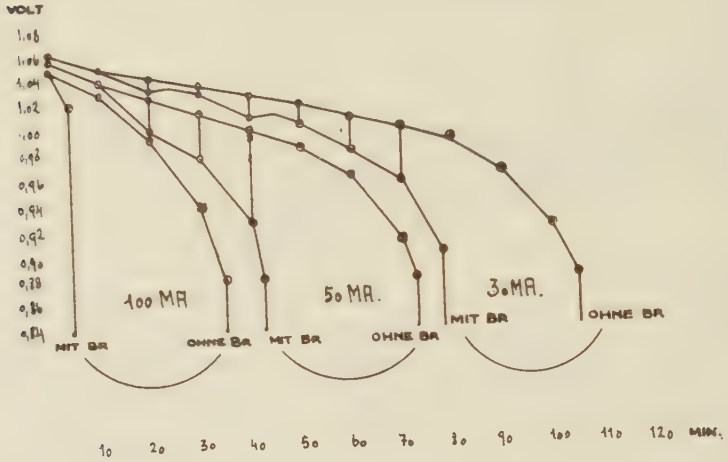
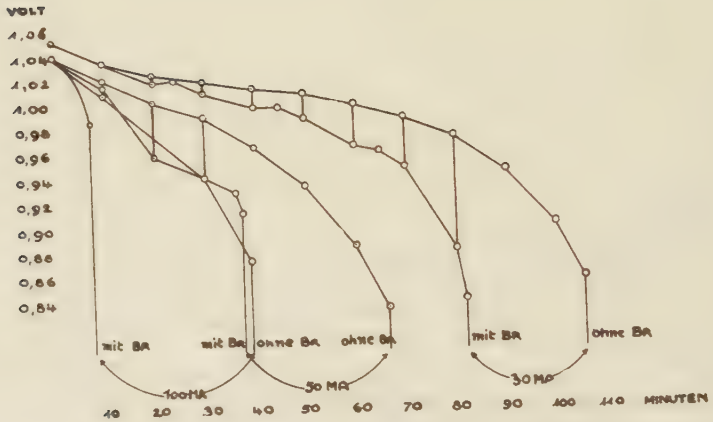


Tabelle Nr. 13.

Aktive Oberfläche der Elektrode 35 cm². Elektrolyt: 1 n HCl + 0,1 % Br.
Belastung: 30, 50 und 100 Milliampères.





Aus den Versuchen geht nun für die Wirkung des Broms auf die pyrogen-platinierte Wasserstoff-Elektrode folgendes hervor: Obwohl Schmid in seiner Arbeit über die Diffusionsgaselektrode nachweist, dass Brom, welches sich im Elektrolyten, befindet, bei einer galvanisch-platinierten Elektrode keinen Einfluss hat, ist es nun doch erwiesen, dass Brom ein Katalysatorgift ist, d. h. dass es die Wirkung des Katalysators lähmt

oder sogar aufhebt. Die Gründe, weshalb die Experimente von Schmid in scheinbarem Widerspruch zu dieser Beobachtung stehen, liegen in folgendem:

Ist eine relativ grosse Platinmenge, wie dies für die Schmid'sche Elektrode zutrifft, mit Wasserstoff gesättigt, und arbeitet eine solche Elektrode in einem bromhaltigen Elektrolyt, so wirkt das Brom deshalb nicht auf das Platin ein, weil es mit demselben überhaupt nicht in Berührung kommt, indem das Brom direkt durch den Wasserstoff zu Bromwasserstoff reduziert wird. Eine direkte Beeinflussung des Platins durch Brom ist also erst dann möglich, wenn die Nachlieferung von Wasserstoff an das Platin ungenügend ist, d. h. wenn nicht genügend aktiver Wasserstoff vorhanden ist, um mit dem Brom zu reagieren. Dies ist besonders dann der Fall, wenn das Brom durch Lokalelementbildung zwischen Kohle und Platin als Depolarisator wirkt und dabei eine grosse Menge an aktivem Wasserstoff direkt verzehrt. Ganz besonders ist aber die Möglichkeit einer direkten Berührung zwischen Platin und Brom dann gegeben, wenn die Elektrode selbst zur Lieferung von stärkeren Strömen herangezogen wird, und so zu dem eben erwähnten Wasserstoffverbrauch durch Lokalelementbildung noch die grosse Wasserstofflieferung zur Stromerzeugung hinzukommt. In diesem Falle kann das Brom direkt mit dem Platin in Berührung kommen, wodurch dasselbe anodisch umpolarisiert wird. Damit hört auch die weitere Aktivierung des Wasserstoffes auf, da eine so mit Brom in Berührung gebrachte Elektrode sich auch durch nachheriges Beschicken mit Wasserstoff nicht mehr zur alten Wirksamkeit erholt. Damit sind die Bedingungen, welche zur Charakterisierung eines Katalysatorgiftes notwendig sind, erfüllt, sodass Brom trotz des von Schmid zitierten Versuches als Katalysatorgift für die Wasserstoffkatalyse angesprochen werden muss. Dabei ist noch unabgeklärt, ob das von Platin absorbierte Brom die katalysierende Fähigkeit des Platins aufhebt oder mit neu hinzutretendem Wasserstoff direkt Bromwasserstoff bildet.

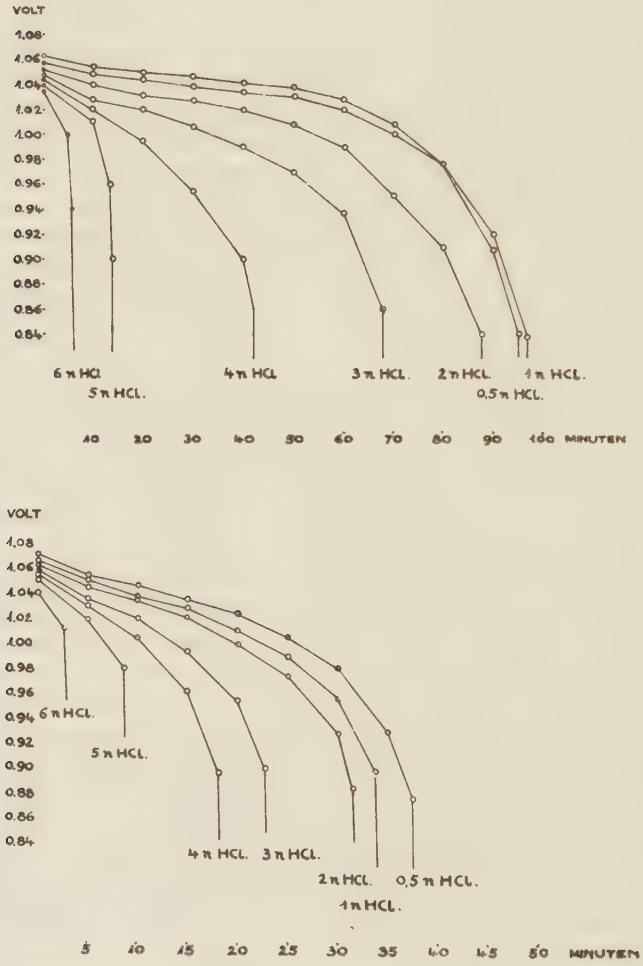
Da die Möglichkeit einer lähmenden Beeinflussung der pyrogen-platinierten Elektrode durch Bromwasserstoffsäure besteht, ist die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf die Wirksamkeit der Elektroden untersucht worden.

Es wurden Abklingungskurven von Elektroden in 0,5 n, 1 n, 2 n, 3 n, 4 n, 5 n und 6 n HCl bei einer konstanten Belastung von 30 M-Amp. aufgenommen, die aus nachstehenden Tabellen ersichtlich sind. Die Kurven von vier verschiedenen Elek-

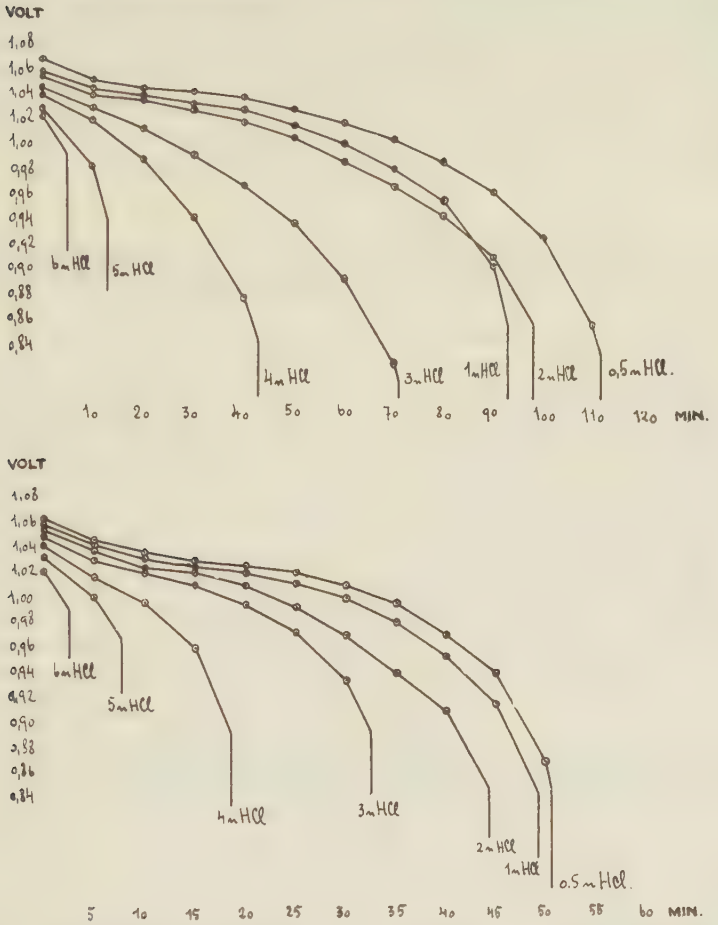
troden fallen um so steiler, je höher die Konzentration der als Elektrolyt verwendeten Salzsäure ist. Bei Belastungen von 30 M-Amp. liegen die Abklingungskurven für 0,5, 1 und 2 n HCl nahe beieinander. Uebersteigt die Konzentration an Wasserstoffionen im Elektrolyten nicht 2 n, so wirken die H-Ionen nicht lähmend auf den elektrochemischen Prozess ein.

Tabelle Nr. 14.

Aktive Oberfläche der Elektrode 35 cm². Belastung 30 Milliampères.
Elektrolyt 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 und 6 n HCl.



Aktive Oberfläche der Elektrode 35 cm². Belastung 30 Milliampères.
Elektrolyt 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 und 6 n HCl.



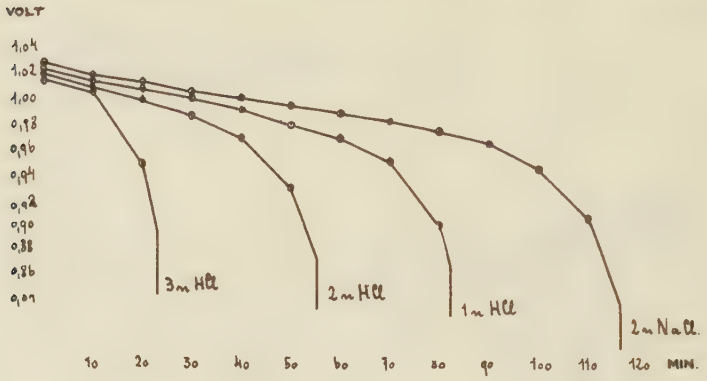
Die lähmende Wirkung von HCl wird von einzelnen Autoren auf verschiedene Ursachen zurückgeführt. Nach Bonhöffer (Zeitschrift f. phys. Chemie, Bd. 119, S. 385) kann z. B. die Zerstörung des Platins durch Absorption von Chlor, das sich nach $HCl + H = H_2 + Cl$ bildet, oder nach N. Isgaryschew und N. Koldajewa (vgl. Russ. Journ. d. phys. chem. Ges., Band 55, Seite 5554—5562) durch die Annahme einer Additionsverbindung von Schwefel- und Salzsäure mit Platin erklärt werden.

Wenn auch über die Ursache des Abklingens der Wasserstoffelektrode in Halogen-Wasserstoffsäuren die Meinungen ausein-

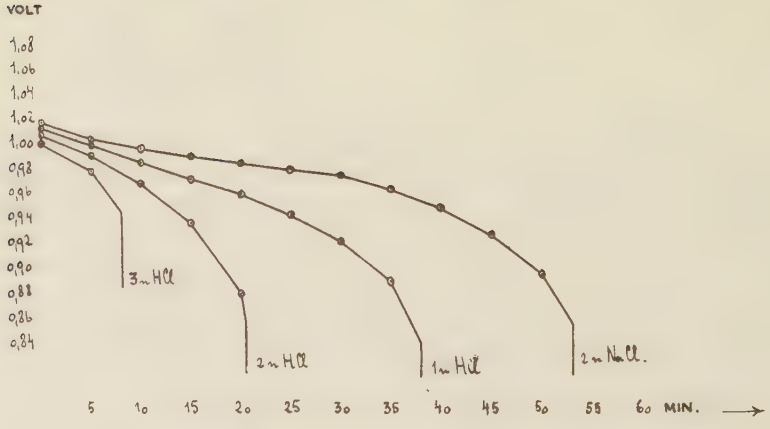
andergehen, so kann doch durch die Versuche das raschere Abklingen der Elektroden bei stärkerer Belastung erklärt werden. Erzeugt nämlich die Elektrode bei der elektrochemischen Betätigung viel Bromwasserstoff, so häuft sich dieser an der Katalysatorschicht an, indem die in der Zeiteinheit gebildete Menge grösser ist als die, welche in den Elektrolyten wegdiffundiert. Bei Belastungen von 50, 100 und 200 M-Amp. liegen die Abklingungskurven für ein 1 und 2 n HCl nicht mehr beieinander.

Tabelle Nr. 15.

Aktive Oberfläche der Elektrode 35 cm². Belastung 100 M-Amp. Elektrolyt 1, 2 und 3 n HCl und 2 n NaCl.



Aktive Oberfläche der Elektrode 35 cm². Belastung 150 M-Amp. Elektrolyt 1, 2 und 3 n HCl und 2 n NaCl.



Aus den Versuchen geht hervor, dass auch die Chlorwasserstoffsäuren, sofern sie eine, durch die Stärke der Belastung der Elektrode bedingte Grösse der Konzentration überschreiten, gleich wie Brom und Wasser die Wirksamkeit der Elektrode beeinträchtigen.

V. Kapitel.

Verhinderung der Vergiftung durch Lacküberzüge bei arbeitenden Elektroden.

Aus den in Kapitel IV gegebenen Versuchsberichten ist zu entnehmen, dass aller Wahrscheinlichkeit nach das Abklingen einer pyrogen-platinierten Elektrode im Dauerbetrieb auf das Zusammenwirken aller dort erwähnten Komponenten zurückzuführen sein wird, zunächst also auf das Eindringen von Elektrolyt, auf die Wirkung des Broms und schliesslich auf die Wirkung der entstehenden Reaktionsprodukte wie Bromwasserstoff. Trotz des sicheren Nachweises, dass alle diese Giftwirkungen für das Abklingen der Elektrode mitverantwortlich gemacht werden können, fehlt uns trotz Feststellung derselben noch immer der positive Beweis dafür, dass die gegebenen Wirkungen einzeln oder addiert nicht doch noch durch eine direkte Ermüdung im Sinne der Problemstellung überlagert werden.

Die in diesem Kapitel erwähnten Experimente sollen nun ausschliesslich dieser wichtigsten der gestellten Fragen gewidmet sein, wobei vor allem klar betont werden soll, dass es sich bei diesen Versuchen nur darum handelte, im Rahmen einer Dissertation diese Frage der Katalysatorenermüdung einwandfrei klarzustellen, ohne die durch diese Untersuchung gegebene Möglichkeit der Stabilisierung der Wirkung einer solchen Gaselektrode und der damit verbundenen technischen Bedeutung weiter zu behandeln.

Bei den Bestrebungen, die in Kapitel IV erwähnten Giftwirkungen zu vermeiden, um so die Frage der Wirkung des Platins selbst entscheiden zu können, war es zunächst am leichtesten, das überschüssige Brom aus dem Elektrolyt zu entfernen, was durch ein häufiges Wechseln und schliesslich Durchfliessenlassen des Elektrolyten erreicht wurde. Die Wirkung der Wasserstoffverarmung am Katalysator, die mit dem lähmenden Einfluss des Broms Hand in Hand geht, kann dadurch vermieden wer-

den, dass der Elektrode selbst wenig Strom entnommen wird, da es, und auch das sei erwähnt, absolut nicht auf die Quantität der Stromlieferung sondern vielmehr auf ihre Konstanz ankommt, während die Steigerung der Stromlieferung schon zur technischen Seite des Problems gehört.

Was die zweite Giftwirkung, die Anreicherung des Reaktionsproduktes, in unserem Falle HBr anbetrifft, kann derselben so entgegengewirkt werden, dass die Elektrode nur in neutraler oder sogar alkalischer Lösung betrieben wird. Trotz dieser Vorkehrungen bleibt noch als schwierigste Aufgabe das Eindringen des Elektrolyten in die arbeitende Elektrode zu verhindern, was um so langwierigere Versuchsserien erforderte, als die Wirkung eines Katalysators erst als konstant betrachtet werden kann, wenn eine Elektrode mindestens 500 Stunden ununterbrochen gearbeitet hat. Diese Versuche werden nun wiedergegeben, wobei wir uns an die Entwicklung der durch die Arbeit selbst gegebenen Erfolge und Misserfolge halten.

Zunächst war es naheliegend, den in Kapitel III beschriebenen Weg zu beschreiten, der dort zum Schutz der Elektroden gegen Luftfeuchtigkeit angewendet wurde. Es wurde dort als Grundbedingung für einen Schutzlack, welcher gleichzeitig den elektrochemischen Prozess nicht behindert, die Eigenschaft der Quellbarkeit aufgestellt. Die dort vorgeschlagenen Ueberzüge waren reversible Kolloide, welche im Elektrolyten Wasser aufnehmen, sodass in ihnen die Ionenbildung des Wasserstoffes und der Transport derselben in der Anodenrichtung vor sich gehen kann. Solche Lacküberzüge werden zunächst auch für den vorliegenden Verwendungszweck in Frage gezogen und ebenfalls wieder die Lacke, Acetylcellulose in Aceton, Nitrocellulose in Aether-Alkohol und Gelatine in verschiedener Konzentration zur Anwendung gebracht. Leider hat es sich aber, wie schon erwähnt, gezeigt, dass mit steigender Quellung der Lacke die Stromlieferung bis zu einem Maximum zunimmt, dass die Elektroden nachher wieder abklingen, weil die Quellbarkeit über das gewünschte Mass fortschreitet und die Lacküberzüge dadurch effektiv flüssigkeitsdurchlässig werden, was zu einer Herabsetzung der Dauer der Wirksamkeit der Elektroden führt, wie die Tabellen Nr. 16 zeigen.

Tabelle Nr. 16.

Zwei Elektroden mit Nitrocelluloselack von 0,2 % und 2 %. Elektrolyt 1 n HCl. Konstante Spannung 1,00 Volt.

Aktive Oberfläche der Elektrode: 35 cm². 3 Elektroden mit Acetylcelluloselack von 0,1 %, 1,1 % und 5 % Konzentration. Elektrolyt 1 n HCl. Konstante Spannung 1,00 Volt.

Aktive Oberfläche jeder einzelnen Elektrode 35 cm². 3 durch eine 3-, 5- und 10 %ige Gelatinelösung geschützte Elektroden. Elektrolyt 1 n NaCl. Konstante Spannung 1,00 Volt.

Der erste Versuch, um dieser ungewollten Wirkung entgegenzutreten, bestand darin, die eben erwähnten Lacküberzüge, sei es vor der elektrochemischen Betätigung der Elektrode oder unmittelbar nach der Wasseraufnahme, durch den als Gerbung bekannten Eingriff vor weiterer Quellung zu bewahren, d. h. sie mit Kaliumbichromat, Eisenchlorid oder Formalinlösung zu behandeln.

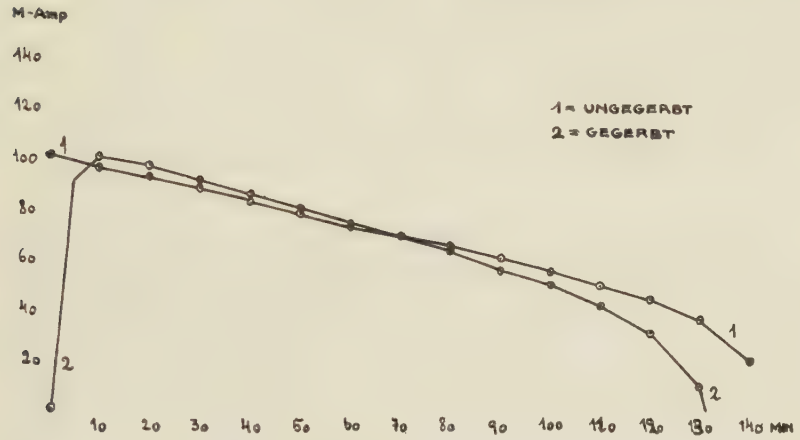
Um den Zustand der Quellung der Schutzüberzüge erkennen zu können, wurden die mit dem quellbaren Lack aus Acetylcellulose, Nitrocellulose oder Gelatine geschützten Elektroden elektromotorisch betätigt, denn wir haben ja gesehen, dass eine mit obigen Lacken versehene Elektrode verschieden stark belastet werden kann, je nach dem Zustand der Quellung der Schutzüberzüge. War die maximale Belastung erreicht, hatte also der Lack die optimale Quellung erlangt, so wurden die Elektroden während zwei, fünf oder zehn Minuten in eine gesättigte Lösung von Kaliumbichromat, Eisenchlorid oder Formalin von 20° C. gestellt, die mit Acetyl- oder Nitrocellulose geschützten Elektroden auch in eine gesättigte Lösung von Kaliumbichromat oder Eisenchlorid von 100° C. Nach dem Gerbeprozess wurden die Elektroden durch kurzes Abspülen von der anhaftenden Gerbelösung befreit und darauf elektromotorisch betätigt, was uns die Grundlage für die Bewertung der Stärke der Gerbung gegeben hat.

Von den vielen Versuchen, die sich nur dadurch unterscheiden, dass je nach der Einwirkungsdauer, der Temperatur und

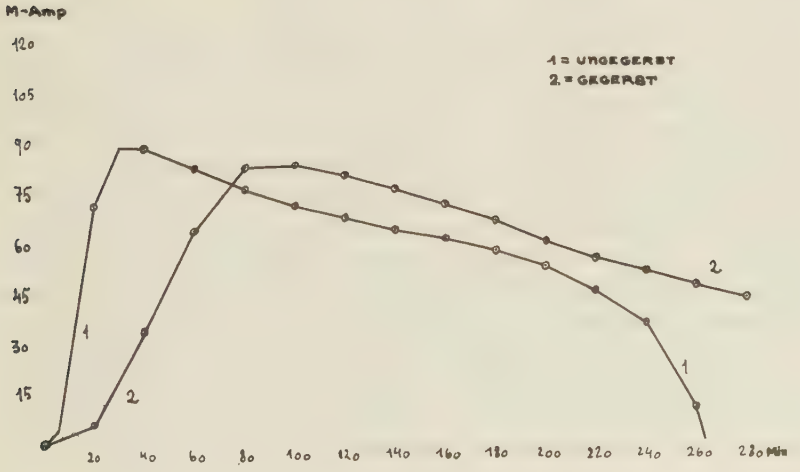
der Art des Gerbemittels die Gerbung verschieden weit getrieben werden konnte, sind in Tabellen Nr. 17 zwei charakteristische Kurven wiedergegeben.

Tabelle Nr. 17.

Belastungskurve einer durch ungegerbte und gegerbte Acetylcellulose geschützten Elektrode. Aktive Oberfläche 35 cm². Konstante Spannung 1,00 Volt. Elektrolyt 1 n HCl.



Belastungskurve einer durch ungegerbte und gegerbte Nitrocellulose geschützten Elektrode. Aktive Oberfläche 35 cm². Konstante Spannung 1,00 Volt. Elektrolyt 1 n HCl.



Wirkungsdauer einer mit ungegerbter und gegerbter Gelatine geschützten Elektrode.

Geschützte Elektrode	Konstante Spannung Volt	Maximale Belastung M-Ampère	Wirkungsdauer vom Zeitpunkt der maximalen Belastung an gerechnet
Ungegerbte 3%-Gelatine . . .	1,00	95	150 Minuten
Mit Kaliumbichromat gegerbte 3%-Gelatine	1,00	97	140 „
Ungegerbte 10%-Gelatine . . .	1,00	67	175 „
Mit Kaliumbichromat gegerbte 10%-Gelatine	1,00	68	170 „
Ungegerbte 3%-Gelatine . . .	1,00	85	145 „
Mit Eisenchlorid gegerbte 3%-Gelatine	1,00	84	135 „
Ungegerbte 10%-Gelatine . . .	1,00	59	190 „
Mit Eisenchlorid gegerbte 10%-Gelatine	1,00	56	185 „

Das Resultat dieser Versuche war, dass die Wirkung dieser Gerbemittel auf die Quellung durchaus ersichtlich war und sogar so weit getrieben werden konnte, dass überhaupt keine Quellung mehr stattfand, indem eine mit einem stark gegerbten Lack versehene Elektrode am Anfange überhaupt keine Spannung zeigte, weil die Schutzschicht durch die Gerbung ionenundurchlässig wurde. Wird die Elektrode jedoch längere Zeit im Elektrolyten belassen, so zeigt sich erneut eine Spannung und es kann auch wieder eine optimale Quellung, resp. eine optimale Leistung beobachtet werden. Wird die Dauer der Einwirkung des Elektrolyten auf die Schutzschicht der Elektrode weiter ausgedehnt, so schreitet die Quellung über das Optimum hinaus und die Schutzschicht kann von diesem Moment ab das Eindringen des Wassers nicht mehr verhindern, da das Gerbemittel durch den Elektrolyten aus der Schutzschicht herausgelöst wird. Die Elektrode verhält sich nun gerade so, als wäre ihr Schutzlack keinem Gerbungsprozess unterzogen worden. Der Unterschied zwischen gegerbtem und ungegerbtem Lack besteht folglich nur darin, dass bei dem ersteren die Zeitspanne zwischen dem Eintauchen der Elektrode in den Elektrolyt und der optimalen Quellung grösser ist. Daraus ergibt sich, dass sich mit Gelatine Acetylcellulose und Nitrocellulose keine brauchbaren Lacke für Dauerbelastung herstellen lassen.

Immer der Leitlinie folgend, dass der Lack unter allen Umständen so viel Feuchtigkeit enthalten muss, dass die Existenz und Beweglichkeit der Ionen darin denkbar ist, haben wir, weil sich die eben beschriebenen quellbaren Lacke für die zur Beweis-

führung notwendige Dauerbelastung als ungeeignet erwiesen haben, die Versuche dahin fortgesetzt, an Stelle von quellbaren Lacken unquellbare anzuwenden. Den letzteren fehlte aber die für unseren Zweck höchst notwendige Eigenschaft der Ionendurchlässigkeit, wodurch wir uns vor die völlig neue Aufgabe gestellt sahen, auf welchem Weg diese dem unquellbaren Lack einverleibt werden konnte.

Um die Methode des Einlagerungsprozesses von Wasser in einen unquellbaren Lack zu finden, gingen wir von folgender Annahme aus:

a) es ist dem Lack ein Salz, das im Lösungsmittel des Lackes löslich ist, beizumischen, und

b) die Elektrode mit dieser Mischung zu lackieren.

c) Im geeigneten Zeitpunkt ist die Elektrode in Wasser zu tauchen, damit das dem Lacke beigemischte Salz herausgelöst wird, wodurch im Schutzüberzug mikroskopisch kleine Poren entstehen, die der Aufnahme des Wassers zu dienen haben.

Als unquellbare Substanzen untersuchten wir auf deren Brauchbarkeit natürliche Harze, wie venetianisches Terpentin, Kolophonium, Schellack, Asphaltlack, ferner künstliche Harze wie Novalack.

Als Salze, die in dem Lacklösungsmittel Aether-Alkohol löslich sind, verwendeten wir Bariumchlorid, Magnesiumbromid, Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Ammoniumchlorid, als Salze, die sich in Aceton lösen, Magnesiumbromid, Kaliumjodid, Ammoniumchlorid und Natriumnitrat.

Die zu schützenden Elektroden wurden in 1 n Natriumchlorid elektrochemisch betätigt, also ihre Abklingungskurven bestimmt, nachher während einer Stunde in fliessendem Wasser gewaschen, durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 300° C. wieder aktiviert und nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom in die Lacklösung getaucht. Die Elektroden wurden fünf Minuten in der Lacklösung belassen. Die Trocknungsdauer des Lackes wurde bei Zimmertemperatur innerhalb 1—60 Minuten variiert, worauf die Elektroden in 1 n Natriumchloridlösung auf ihre Wirksamkeit geprüft wurden. Wie man aus Tabelle Nr. 18 ersieht, gehen die Werte für die einzelnen Elektroden stark auseinander, was durch die verschieden lange Trocknungsdauer des Lackes und dessen verschiedene Konzentration bedingt wird.

Tabelle Nr. 18.

Trocknungsdauer des Lackes und die davon abhängige Wirksamkeit der Elektrode.

	Trocknungsdauer des Lackes in Minuten	Konstante Spannung Volt	Maximale Belastung M-Amp.	Dauer der Wirksamkeit der Elektrode
Elektrode vor Lackieren .	—	1,00	85	50 Minuten
Elektrode nach Lackieren mit 5% Kolophonium in Aceton + $MgBr_2$	1	1,00	32	45 „
dito	10	1,00	14	80 „
dito	30	1,00	—	17 Tage
dito	60	0,28	—	10 Minuten
Elektrode vor Lackieren .	—	1,00	79	55 Minuten
Elektrode nach Lackieren mit 0,1% Kolophonium in Aceton $MgBr_2$	1	1,00	67	60 „
dito	10	1,00	33	75 „
dito	30	1,00	2	13 Tage
dito	60	0,45	—	20 Minuten

Die Versuche mit Kolophonium in Aetheralkohol als Lacklösungsmittel mit einer Beimischung von Bariumchlorid, Magnesiumbromid oder Ammoniumchlorid ergeben Werte, die von den obigen sehr wenig abweichen, sodass auf ihre Anführung an dieser Stelle verzichtet werden kann. Die anderen, früher erwähnten unquellbaren Substanzen zeigen noch grössere Unterschiede in ihrer durch die Trocknungsdauer bedingten elektrochemischen Wirkung als Lacksubstanz.

Ihre verschiedene Wirksamkeit kann durch folgende Vorstellung erklärt werden: Um das Lacksalzgemisch durch späteres Behandeln mit wässerigen Lösungen so zu verändern, dass der Schutzüberzug ionendurchlässig wird, muss berücksichtigt werden: Lässt man das Lacksalzgemisch zunächst vollständig eintrocknen, d. h. alles Lösungsmittel verdunsten, so ist jedes einzelne Salzteilchen so homogen von der Lacksubstanz umgeben, dass es nicht mehr herausgelöst werden kann. Auch nach sehr langem Belassen der Elektrode im Elektrolyten kann keine Leitfähigkeit beobachtet werden. Wird nun um dies zu vermeiden, der Lack noch in sehr feuchtem Zustand, also unmittelbar nach seiner Auftragung in die Elektrolytlösung gebracht, so ist das Lackgerüst noch nicht fest genug und die Lacksubstanz wird durch das Wasser ausgefällt, wodurch die zusammenhängende